





Laboratoire de Physicochimie des Polymères et Interfaces

Laboratoire Interdisciplinaire de l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire

Films cristallins organiques-inorganiques à l'interface eau-air

Jeremy PIGNAT

Thèse dirigée par le Pr. Françoise Perrot et le Dr. Jean Daillant



UNIVERSITÉ DE CERGY-PONTOISE -
COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE
Ecole Doctorale Science et Ingénierie

Laboratoire de Physicochimie des Polymères et Interfaces

Laboratoire Interdisciplinaire de l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE CERGY-PONTOISE

DISCIPLINE : PHYSIQUE

Jeremy PIGNAT

Films cristallins organiques-inorganiques à l'interface eau-air

Thèse dirigée par le Pr. Françoise Perrot et le Dr. Jean Daillant

Soutenue le 13 décembre 2007

Jury :

Professeur	J.F. Legrand	Président
Docteur	A. Renault	Rapporteur
Professeur	P.A. Albouy	Rapporteur
Professeur	F. Perrot	Directrice de thèse
Docteur	J. Daillant	Directeur de thèse

Remerciements

Je remercie le Professeur Françoise Perrot et Jean Daillant d'avoir encadré ce travail de thèse. Leur rigueur et leur talent ont largement contribué à l'accomplissement de ce travail.

Je remercie aussi les membres de l'ACI nanosciences : Sophie Cantin-Rivière, Patrick Guenoun, Corinne Chevallard, Mathilde Lepère et Roger Liu qui m'ont aidé et soutenu durant ces trois années. Je tiens à exprimer ma reconnaissance au Professeur Claude Chevrot pour m'avoir accueilli au sein du LPPI ainsi qu'à Eric Eliot pour m'avoir ouvert les portes du Service de Chimie Moléculaire au CEA. Je remercie finalement l'ensemble des membres du personnel du LPPI et du LIONS avec lesquelles j'ai eu grand plaisir à travailler et tout spécialement Murielle Bouteau pour son soutien scientifique et moral.

Je ne remercierai jamais assez les Professeurs Leslie Leiserowitz et Michel Goldmann pour leur aide précieuse sans laquelle cette thèse ne serait sans doute pas ce qu'elle est aujourd'hui.

Je remercie Jean-François Legrand qui a accepté d'être le Président de ce jury ainsi que Pierre-Antoine Albouy et Anne Renault pour avoir eu la gentillesse d'accepter d'être rapporteurs de cette thèse.

J'exprime ma vive reconnaissance aux enseignants et étudiants du Magistère en Biologie Intégrative de Rouen sans qui je n'aurais sans doute pas tant pris goût à la Physique au sein de mes études de Biochimie ; pour cela je remercie tout particulièrement le Professeur Camille Ripoll. Je remercie aussi tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont soutenu toutes ces années : merci à Sébastien, Alice, Patrick, Christophe, J.B., Bertrand, Maud et tous ceux que j'ai pu oublier.

Merci enfin à ceux sans qui je n'aurai certainement pas été jusque là, mes parents Dann et Michel, mon frère Renaud et ma sœur Coline dont l'amour et la confiance n'ont jamais failli.

Table des matières

Introduction

Les interfaces organiques-inorganiques sont fréquemment rencontrées dans la nature : elles constituent des matériaux aussi communs que l'os ou la nacre formés par la croissance d'un cristal de calcium au contact d'un film organique (lipides ou protéines membranaires) au travers d'un phénomène appelé *biominéralisation*. Ces mécanismes de croissance minérale contrôlés sont des phénomènes extrêmement complexes et encore largement inexpliqués en raison, en particulier, de la complexité des molécules organiques mises en jeu. Au cours de cette thèse, nous avons étudié des mécanismes similaires d'interaction organique-inorganique sur un système plus simple comprenant des molécules d'acide gras saturé à l'interface eau-air en présence d'une solution saline.

Nous tirons partie de l'évolution des techniques d'analyse qui nous permettent aujourd'hui d'étudier cette interface à des échelles très petites : les isothermes utilisées depuis les années 30 permettent de constater l'existence des différentes phases formés par les films au cours de la compression, la microscopie à l'angle de Brewster se révèle un outil perfectionné d'observation de l'état de la monocouche et des différentes transitions et enfin la diffraction des rayons x sous incidence rasante a permis, jusqu'à présent, de déterminer les paramètres de la maille élémentaire du réseau organisé ainsi que l'inclinaison éventuelle des molécules.

A l'aide de cette dernière méthode, il a été montré en 1991 qu'au contact d'un film cristallin d'acides gras, le Cd^{2+} forme un réseau inorganique organisé [1]. Dans les années suivantes, le même phénomène a été constaté pour le Mn^{2+}, le Mg^{2+} et le Pb^{2+} [2, 3]. Aucun autre cation divalent en solution sous un film d'acide gras ne forme de surréseau inorganique. Cependant, on constate deux autres effets différents en fonction de la nature des ions : certains ne provoquent qu'une condensation du film et d'autres sont impliqués dans la formation d'une phase jamais observée sur eau pure, la phase X [4]. Bien qu'elle implique des molécules simples et bien connues au contact d'une sous-phase dont les paramètres physicochimiques sont bien définis (pH, concentration, température et pression de surface), cette cristallisation à l'interface pose de nombreuses questions : quelles propriétés ont ces quatre cations divalents par rapport aux autres qui leur permettent de former un réseau organisé, où se positionnent-ils dans ce réseau, sont-ils seuls ou forment-ils des complexes avec d'autres atomes,

quels paramètres permettent la formation de ces systèmes (concentration en sel, pH, température, etc.), quelle est la structure du film organique au contact de la monocouche inorganique (conformation des chaînes, orientation des têtes polaires, etc.) ?

Dans cette étude, nous avons cherché à répondre à certaines de ces questions. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la structure du système. Pour cela, nous avons recueilli des données de diffraction des rayons x sous incidence rasante de très bonne qualité qui nous ont permis d'aller au-delà du calcul classique des paramètres du réseau et de l'inclinaison des acides gras : nous avons développé une méthode d'analyse permettant d'explorer la structure du film à un niveau submoléculaire. Nous avons éprouvé cette méthode sur les phases des acides gras sur eau pure, et elle s'est révélée sensible aussi bien à l'organisation des molécules entre elles (symétrie de la maille, angle et direction d'inclinaison des molécules, orientation du squelette carboné) qu'à l'organisation des atomes au sein même de la molécule (orientation de la tête carboxylique par rapport à la chaîne carbonée, conformation de la chaîne), niveau de précision qui n'avait jamais été obtenu auparavant. Nous avons également pu démontrer l'existence d'une organisation des molécules à forte pression de surface soupc connée par des calculs d'énergie de réseau mais encore jamais mise en évidence.

Forts de ces très bons résultats, nous avons employé notre méthode sur les interfaces organiques-inorganiques et nous avons ainsi pu proposer une localisation des cations divalents dans la maille cristalline formée par le Mn^{2+} et le Mg^{2+} ainsi qu'une structure et une organisation des molécules d'acide gras.

Dans un second temps, nous avons analysé les systèmes formés par la cristallisation des ions Mn^{2+}, Mg^{2+}, Cd^{2+} et Pb^{2+} sous une monocouche d'acide béhénique. Pour cela, nous avons utilisé les isothermes, la microscopie à l'angle de Brewster et la diffraction de rayons x sous incidence rasante et fait varier les conditions physicochimiques (concentration en sel, température, et pH). Nous avons observé que les caractéristiques du surréseau étaient identiques sur l'acide béhénique à T=20°C aux systèmes étudiés dans la littérature (acide arachidique à T=9°C et acide héneicosanoique à T=9.2°C). Nous avons aussi constaté qu'une variation de pH ne modifiait pas la structure de l'interface organique-inorganique mais qu'il existait un seuil de concentration dépendant du pH pour la formation immédiate du surréseau. Finalement, nous avons confirmé que le couple {longueur de chaîne - température} jouait un rôle important dans la qualité du surréseau inorganique et qu'une faible variation de température modifiait l'aspect du film au microscope à l'angle de Brewster et par diffraction des rayons x sous incidence rasante. Nous avons aussi étudié les mécanismes de formation du surréseau inorganique au cours de l'adsorption des cations en surface avec les mêmes méthodes en déposant le film sur une solution de concentration inférieure au seuil de formation immédiate du

surréseau. Nous avons ensuite observé l'enchaînement des phases au cours de l'adsorption des cations divalents et constaté l'existence de deux types de cinétiques suivant la nature des cations : l'une d'elle faisant intervenir un état intermédiaire faiblement organisé et l'autre une transition continue directe jusqu'à l'état final après une très forte condensation du film.

Nous nous sommes finalement intéressés à un système comprenant un cation divalent ne formant pas de surréseau inorganique - le Cu^{2+} - qui, malgré cela, présente certaines caractéristiques communes avec les systèmes étudiés précédemment. De plus, la cinétique d'apparition de cette phase présente des variations inportantes en fonction du pH d'étude.

Le manuscrit est séparé en trois parties :

- dans une première partie nous reviendrons sur l'état des connaissances concernant les films d'acides gras, l'influence des ions sur ces films et les méthodes d'analyse des surfaces que nous avons employées.

- dans une seconde partie, nous décrirons la méthode d'analyse des données de diffraction des rayons x sous incidence rasante qui nous a permis d'obtenir des renseignements à un niveau sub-moléculaire. Nous prouverons sa validité par une étude des phases des acides gras sur eau pure puis nous l'utiliserons pour décrire la structure du système organique-inorganique formé par le surréseau des ions Mn^{2+} et Mg^{2+} au contact d'un film d'acide béhénique.

- dans une troisième partie, nous avons étudié les films d'acide béhénique en présence de solutions aqueuses de $CdCl_2$, $MnCl_2$, $MgCl_2$ et $PbCl_2$ en faisant varier les conditions physicochimiques (nature de l'ion, concentration, pH et température). Nous avons décrit et analysé la structure du film lors de l'adsorption des différents cations divalents et la formation du surréseau inorganique. Enfin, nous avons comparé ces résultats avec ceux obtenus pour un cation ne formant pas de surréseau : le Cu^{2+}.

Première partie

Système expérimental

Chapitre 1

Les film d'acides gras

1.1 La molécule d'acide gras

Les acides gras saturés contituent une famille de molécules dont la formule brute, $C_nH_{2n}O_2$, ne dépend que du seul paramètre n indiquant leur nombre d'atomes de carbone. Ils sont donc traditionnellement décrits par ce nombre (C_{22} indique une chaîne de vingt deux carbones, C_{15} de quinze carbones, etc).

La molécule d'acide gras est une molécule amphiphile, c'est-à-dire constituée de deux parties antagonistes bien distinctes : une chaîne hydrocarbonée hydrophobe et une fonction carboxylique terminale hydrophile. Cette structure bipolaire confère à la molécule d'acide gras de remarquables propriétés : entre un fluide polaire et un fluide apolaire, elle va, par exemple, se placer au niveau de l'interface pour minimiser son énergie. Cette tendance (qui lui vaut l'autre dénomination de "surfactant") est d'autant plus marquée que la molécule est peu soluble dans les deux fluides. Les molécules d'acides gras sont considérées comme étant insolubles dans l'eau à partir d'une chaîne de 14 carbones.

Nous nous intéresserons uniquement aux acides gras à longue chaîne (C_{14} et plus) à l'interface eau-air.

1.1.1 Structure de la molécule

Comme nous l'avons dit précédemment, la molécule d'acide gras est constituée de deux parties bien distinctes :

- La chaîne hydrocarbonée (la "queue" de la molécule) est constituée d'une suite de groupements -CH_2- et terminée par un groupement -CH_3. Les atomes de carbone sont numérotés à partir du carbone de la tête carboxylique jusqu'au -CH_3 terminal. La distance entre deux groupements -CH_2-

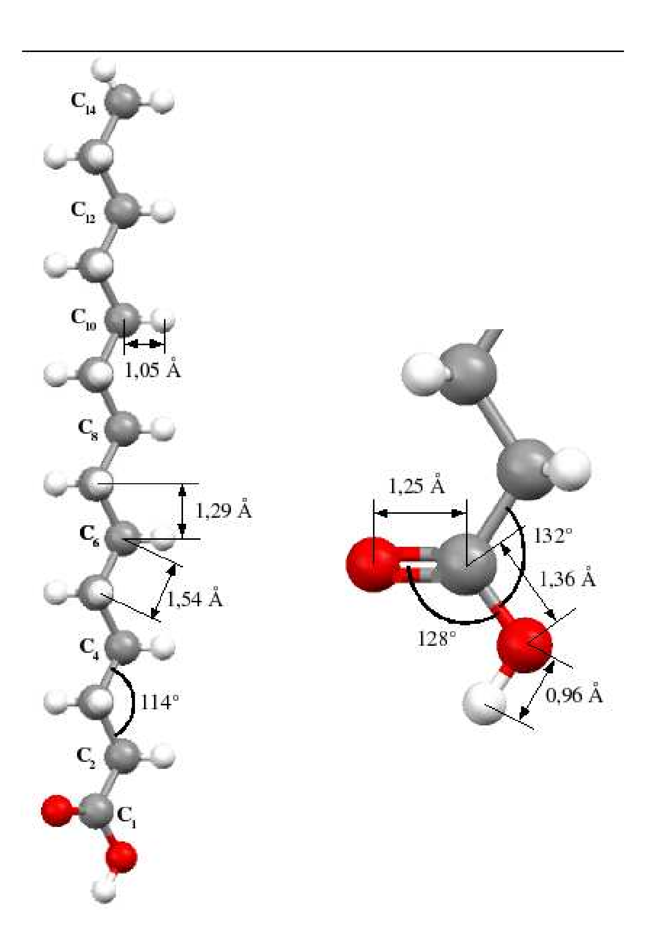


FIG. 1.1 – *Représentation schématique des distance et des angles interatomiques au sein d'une molécule d'acide gras (représentée en conformation tout-trans).*

est de 1.54 $\AA$ et l'angle constitué par trois carbones successifs est de 114° soit une élévation verticale de 1.29 $\AA$ entre deux carbones pour une chaîne droite [Fig. (1.1) gauche].

- La fonction terminale (la "tête" de la molécule) est constituée par un groupement carboxylique -COOH composé d'un atome de carbone (C_1), lié par une double liaison de 1.25 $\AA$ à un premier atome d'oxygène (O_1), et par une liaison simple de 1.36 $\AA$ à un second atome d'oxygène (O_2), lui-même relié à un atome d'hydrogène. L'angle constitué par l'atome C_1 et les deux atomes d'oxygène est de 128°, l'angle constitué par les atomes C_2, C_1 et O_2 est de 132° et, finalement, l'angle constitué par les atomes C_2, C_1 et O_1 est de 100° [Fig. (1.1) droite].

1.1.2 Conformation et degrés de liberté

La molécule d'acide gras peut présenter de nombreuses conformations différentes. La Fig. (1.2) présente schématiquement les différents degrés de liberté que possède la molécule.

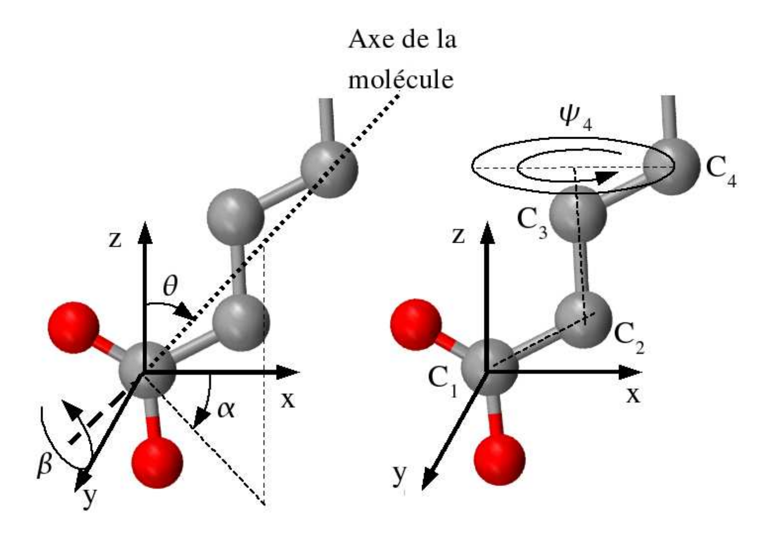


FIG. 1.2 – *Degrés de liberté d'une molécule d'acide gras (ici représentée sans les atomes d'hydrogène). Sur la figure de gauche l'angle θ correspond l'inclinaison de l'axe de la molécule par rapport l'axe vertical z et l'angle α l'orientation du plan de la chaîne hydrocarbonée par rapport à l'axe horizontal x dans le plan (xy). Sur la figure de droite l'angle β détermine la rotation de la tête carboxylique autour de la chaîne hydrocarbonée et l'angle dihédral ψ_i la conformation du carbone i (trans, g^+ ou g^-).*

On distingue deux paramètres impliquant la molécule par rapport à un repère cartésien : l'angle d'inclinaison θ de l'axe de la molécule par rapport à l'axe vertical z et l'angle azimuthal α entre le plan de la chaîne hydrocarbonée (lorsqu'elle est en conformation tout-trans) projeté dans le plan horizontal (xy) et l'axe x. On dfinit galement les paramètres suivants indépendants du repère : β l'angle entre le plan de la tête carboxylique et le plan de la chaîne hydrocarbonée, ainsi que la séquence des angles dihédraux ψ_i ($3 \leq i \leq n$) entre les liaisons C_{i-1}-C_i et C_i-$Ci+1$ successives.

L'approximation RIS (pour Rotational Isomeric State) développée par Paul J. Flory [5] permet de restreindre la liberté de rotation des angles dihédraux au sein de la molécule. On considère qu'il est très peu probable que l'angle sorte des minima d'énergie conformationnelle : cela restreint l'angle ψ_i à seulement trois valeurs possibles ψ_i=0° (conformation *trans* ou *t*), ψ_i=120° (conformation *gauche*$^+$ ou g^+) et ψ_i=240° (conformation *gauche*$^-$ ou g^-) [Fig. (1.3) milieu]. Une molécule dont tous les carbones sont en conformation trans est dite "tout-trans" [Fig. (1.3) gauche]. Un carbone i en conformation gauche est nommée de la façon suivante : "ig$^\pm$" (par exemple, un carbone 7 en conformation g$^+$ sera nommé 7g$^+$). La présence d'un carbone en conformation gauche au sein de la chaîne hydrocarbonée provoque une modification très importante du volume occupé par la molécule dans l'espace, il est donc plus fréquent de rencontrer une conformation en coude caractérisée par la présence de deux carbones en conformation gauche g$^+$ et g$^-$ (ou inversement g$^-$ et g$^+$) séparés par

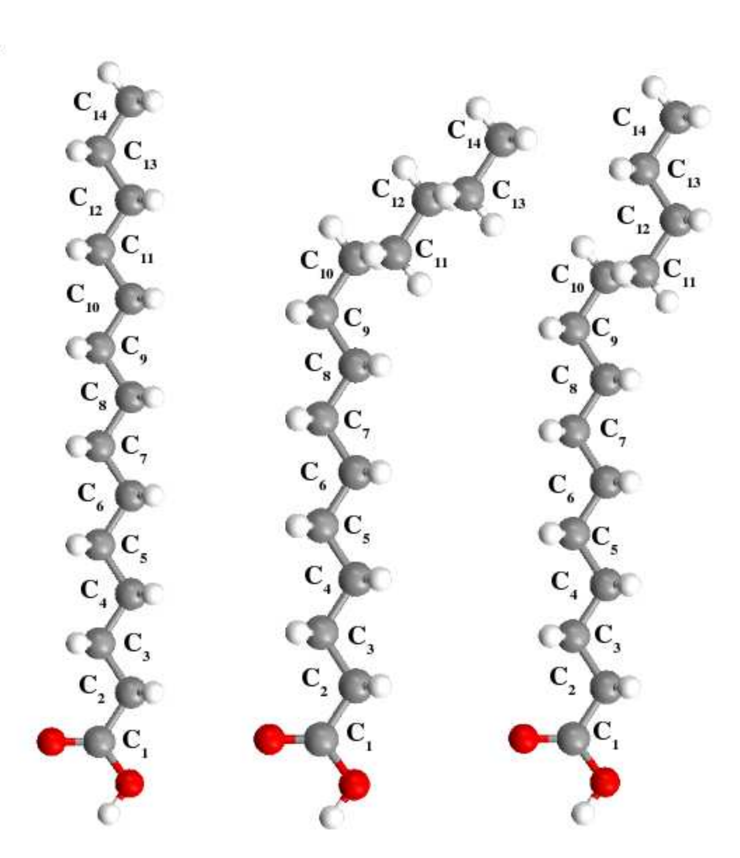


Fig. 1.3 – *Exemples de conformations que peut prendre une molécule d'acide gras (ici l'acide myristique C_{14}). A gauche la conformation tout-trans dans laquelle les groupement -CH_2- s'enchaînent avec des angles dihédraux de 0°. Au milieu, la chaîne présente un défaut gauche$^+$ (ou g^+) au niveau du C_{11} qui présente un angle dihédral ψ_{11} de 120°. A droite, la molécule possède un coude : le C_{11} est en conformation g^+ ($\psi_{11} = 120°$), le C_{12} en conformation trans ($\psi_{12} = 0°$) et le C_{13} en conformation g^- ($\psi_{13} = 240°$).*

un carbone en conformation trans [Fig. (1.3) droite].

1.1.3 Réactivité de la fonction carboxyle

La fonction carboxyle se dissocie partiellement dans l'eau en ion carboxylate selon l'équation-bilan (1.1).

$$R - COOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+ \tag{1.1}$$

Il s'agit donc d'un acide faible dans l'eau.

On s'attend à ce que le pK_a de la fonction carboxylique soit différent si la molécule est en solution ou à l'interface eau-air. En volume, le pK_a de la fonction est situé entre 4 et 5 tandis qu'en surface, son pK_a est généralement considéré comme proche de 5.6 [6]. Nous discuterons de l'influence du pH sur l'ionisation de la fonction carboxyle des acides gras insolubles dans la section 2.1.

1.2 La monocouche d'acides gras

Les molécules d'acide gras étant amphiphiles, elles vont tendre à se placer au niveau de l'interface entre l'eau et l'air de façon à placer leur tête carboxylique hydrophile dans l'eau et leur chaîne hydrophobe dans l'air.

Les acides gras insolubles (C_{14} et plus) vont donc ainsi former des films monomoléculaires (ou monocouches) à la surface de l'eau. Les monocouches ainsi obtenues possèdent une énergie interfaciale assez faible et s'organisent généralement pour former des structures variées. Il est possible de contrôler certains paramètres physiques influant sur ces structures, en l'occurence la température et l'aire totale occupée par les molécules d'acide gras. On nomme ces films dont on contrôle certains paramètres "films de Langmuir" (du nom du physicien américain Irving Langmuir, prix Nobel en 1934, en particulier pour son travail sur les monocouches). Il est possible de diminuer l'aire moyenne occupée par une molécule d'acide gras (l'aire totale divisée par le nombre de molécules du film) et d'observer la formation de différentes phases bidimensionnelles : une phase gazeuse dans laquelle les molécules sont très peu contraintes, puis une phase "liquide" dite liquide expanse suivie d'une ou plusieurs mésophases dans laquelle les molécules disposent d'un ordre positionnel à courte portée et d'un ordre orientationnel à longue portée, et éventuellement une ou plusieurs phase cristalline (avec un ordre positionnel à quasi longue portée).

Nous allons expliciter la notion de pression de surface, nécessaire à l'étude des phases formées par la monocouche d'acides gras puis passer en revue ces phases et leurs caractéristiques.

1.2.1 Pression de surface

Définition

Comme nous l'avons dit précédemment, les molécules amphiphiles se placent naturellement au niveau de l'interface et diminuent ainsi leur énergie en plaçant leur partie polaire au contact du fluide polaire et leur partie apolaire au contact de l'air. La tension de surface de l'eau pure avec l'air étant élevée (γ_0 =72.5 mN.m^{-1} à T=20°), le film de molécules à l'interface va réduire la tension superficielle à une valeur γ. On peut alors définir une valeur Π de diminution de la tension superficielle telle que :

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \tag{1.2}$$

Π est appelée pression de surface et s'exprime dans la même unité que la tension superficielle, c'est-à-dire en mN.m^{-1}.

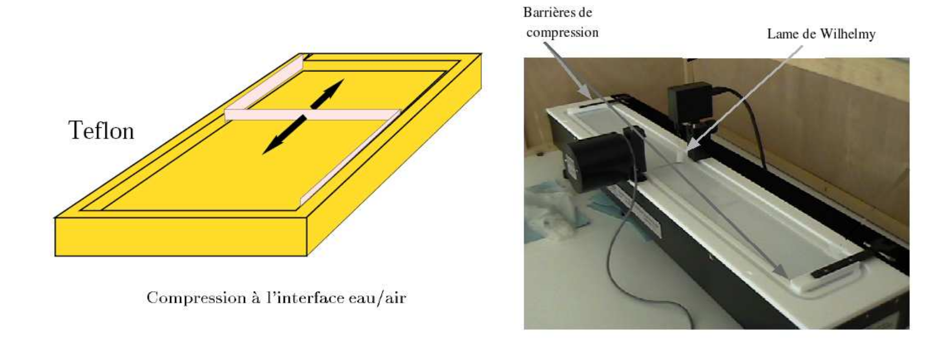


FIG. 1.4 – *A gauche la représentation schématique d'une cuve de Langmuir avec une seule barrière mobile permettant de faire varier la surface occupée par les molécules de surfactant (schéma tiré de [7]). A droite, une des cuves de Langmuir utilisées pour cette thèse en Téflon massif avec deux barrières mobiles et une lame de Wilhelmy permettant la mesure de la pression de surface* Π.

Cuve de Langmuir et dépôt du film

La cuve de Langmuir est un appareil expérimental permettant de contrôler l'aire totale occupée par les molécules d'acide gras. Elle est constituée d'une cuve de profondeur variable recouverte d'une feuille de Téflon (ou creusée dans du Téflon massif). Le Téflon est utilisé pour ses propriétés hydrophobes simplifiant considérablement le nettoyage de la cuve et formant un ménisque au niveau des arêtes. Une ou deux barrières mobiles en Téflon (suivant le dispositif expérimental) permettent de contrôler la surface que peuvent occuper les molécules de surfactant [Fig. (1.4)]. La solution versée dans la cuve est appelée "sous-phase" du film en surface.

Les acides gras se présentent sous la forme d'une poudre cristalline à température ambiante qui doit être dissoute dans un solvant volatile (généralement du chloroforme CH_3-Cl) pour une concentration généralement autour de 10^{-3} mol.L^{-1}. On dépose ensuite délicatement cette solution à la surface de l'eau à l'aide d'une micro-seringue et on laisse le solvant s'évaporer. Les molécules ainsi déposées forment une monocouche à la surface de l'eau.

Mesure de la pression de surface

Nous avons mesuré la pression de surface par la méthode de la lame de Wilhelmy pour sa simplicité de mise en place dans une cuve de Langmuir. Cette méthode consiste à positionner une lame verticale de dimensions connues (généralement un papier filtre dont l'épaisseur est très petite devant la largeur) en contact avec l'interface. Si l'angle de contact entre le liquide et la lame est nul (ce qui est le cas pour un papier filtre), on a une force verticale appliquée sur la lame :

$$F_z = F_0 + 2\Pi L \tag{1.3}$$

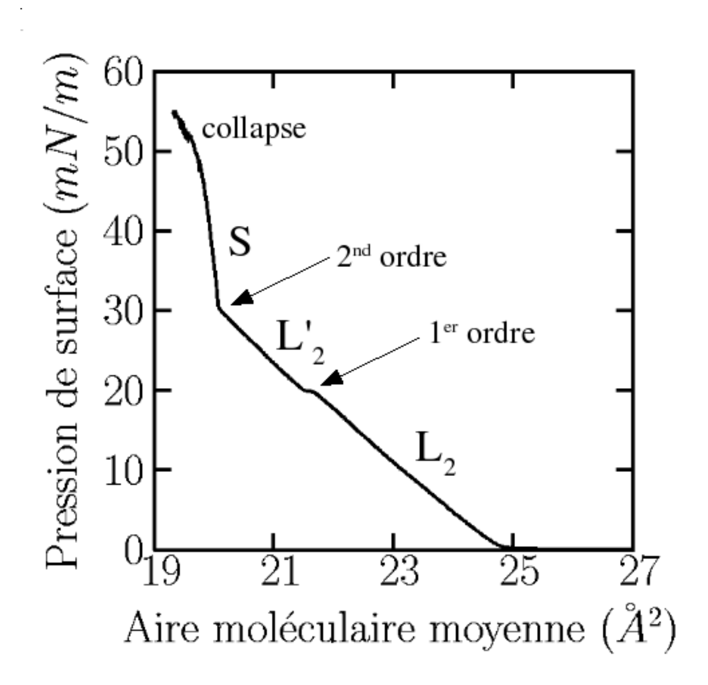


FIG. 1.5 – *Isotherme de l'acide béhénique à 20°C et à pH5.5.*

avec Π la pression de surface, L la largeur de la lame et F_0 la résultante des autres forces appliquées sur la lame (forces de volume : poids de la lame et poussée d'Archimède).

Il est possible de disposer d'une valeur absolue de Π en calibrant le capteur de pression - ce qui est généralement possible avec les appareils trouvés dans le commerce - tant que l'angle de contact entre la lame et le liquide est nul et que la lame y est plongée verticalement de façon à disposer d'une poussée d'Archimède constante des deux côtés.

Tracé d'isotherme

Comme la barrière mobile de la cuve de Langmuir permet de connaître précisément la surface occupée par les molécules d'acide gras et que la méthode de la lame de Wilhelmy permet de mesurer la pression de surface, il est possible de tracer un graphe de la pression de surface Π en fonction de l'aire moyenne occupée par une molécule d'acide gras à une température constante. Ce type de graphe est appelé isotherme. Un exemple d'isotherme de l'acide béhénique (C_{22}) à 20°C est donné Fig. (1.5).

L'isotherme permet de repérer rapidement les phases formées par la monocouche d'acides gras à la température choisie ainsi que la nature des transitions entre ces phases : une transition du premier ordre (coexistence des deux phases) marque un plateau sur la courbe tandis qu'une transition du second ordre (passage continu d'une phase à l'autre) conduit à une rupture de pente liée à la différence

de compressibilité des deux phases.

1.2.2 Structure des phases

Le tracé d'isothermes, tel que décrit précédemment, permet de différencier les nombreuses phases formées par les acides gras en fonction des paramètres de contrôle. Il a ainsi pu être établi un diagramme des phases en fonction de la température et de la pression de surface du film (par exemple la Fig. (1.6)). Si ces phases ont pu être caractérisées par des isothermes, leur symétrie n'a été établie que ces quinze dernières années grâce à la diffraction de rayons x sous incidence rasante. Il a été remarqué que le diagramme de phases des acides gras insolubles était le même quelle que soit la longueur de la chaîne pour peu que l'on décale l'axe des températures d'à peu près 5°C par atome de carbone supplémentaire. Il a été possible de déterminer directement de nombreux paramètres précis comme l'angle d'inclinaison et les dimensions de la maille élémentaire [8, 9, 10] des phases connues, de découvrir de nouvelles phases (comme la phase Ov [11]) tandis que d'autres paramètres n'ont été que suspectés de façon indirecte, comme les configurations herringbone et pseudo-herringbone liées à l'angle d'azimuth α des chaînes hydrocarbonées [12, 13, 14].

Après un descriptif des paramètres permettant de définir la structure des différentes phases, nous nous pencherons sur l'état des connaissances du diagramme de phases [Fig. (1.6)] : les phases inclinées L_2, L'_2, et L''_2 et les phases droites CS, S et LS.

Paramètres des phases

L'analyse des pics obtenus par diffraction des rayons x sous incidence rasante permet de déterminer simplement cinq paramètres décrivant la maille élémentaire du réseau formé par les molécules d'acide gras : les paramètres de maille **a'**, **b'** et l'angle γ' définissent la forme de la maille dans le plan horizontal de l'interface ; tandis que l'angle d'inclinaison θ et la direction d'inclinaison décrivent la position de la chaîne hydrocarbonée de la molécule (les choix de **a'** et **b'** ainsi que les méthodes de calcul de ces paramètres à partir des spectres de diffraction de rayons x sous incidence rasante sont décrits dans la section 3.3.2).

Les paramètres **a'**, **b'** et γ' peuvent décrire trois grands types de phases :

- la phase hexagonale est définie par une symétrie d'ordre six perpendiculaire au plan de l'interface avec b'=a'$\sqrt{3}$ et γ'=90° [Fig. (1.7) gauche] ;
- la phase hexagonale distordue dans laquelle les paramètres **a'** et **b'** ne sont plus liés par un rapport simple mais sont toujours perpendiculaires (γ'=90°) [Fig. (1.7) milieu]. Elle est équivalente à la maille cristalline orthorhombique ;

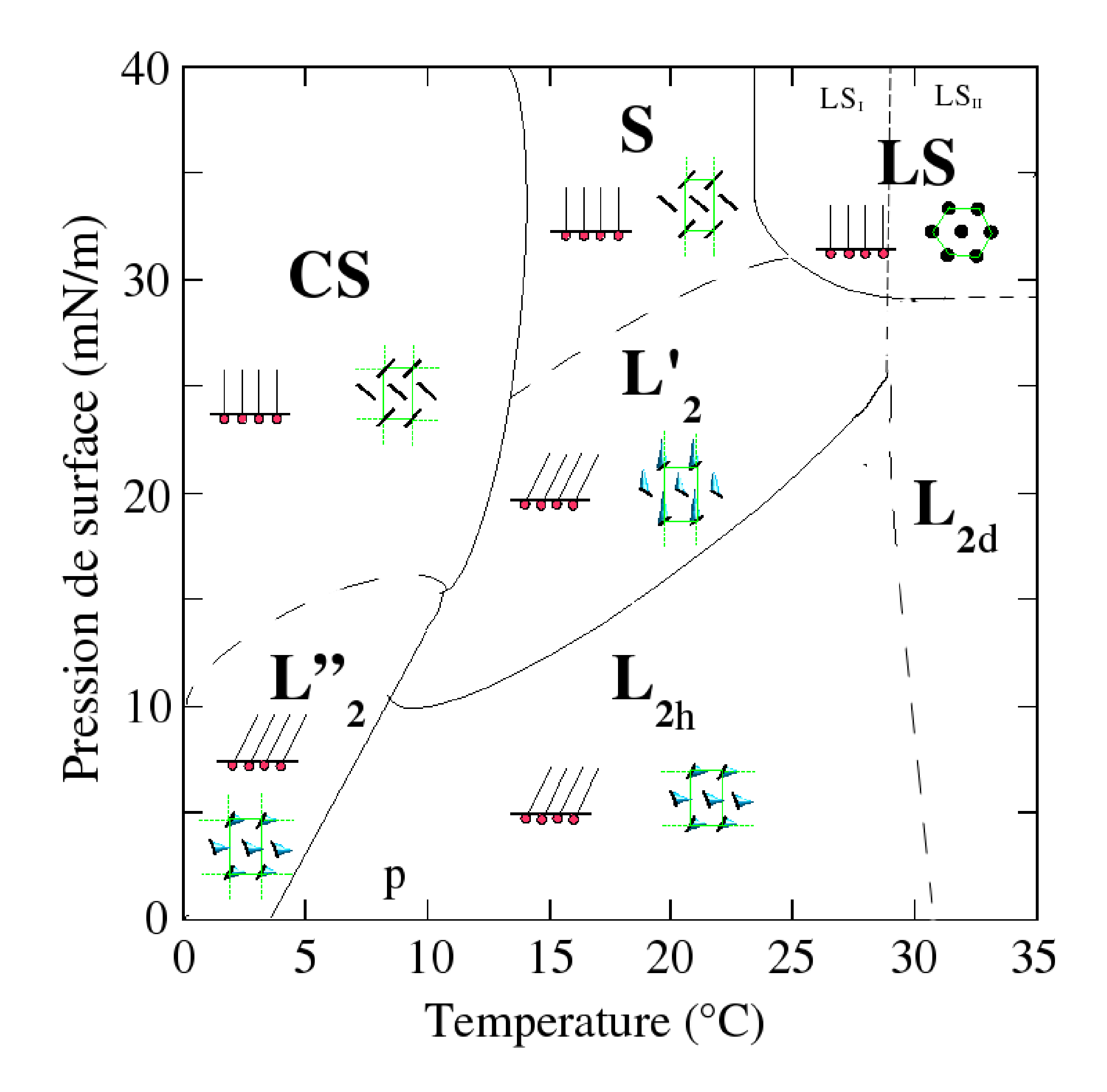


FIG. 1.6 – *Diagramme de phases des acides gras à longue chaîne (C_{14} et plus) en fonction de la température et de la pression de surface (la phase Ov a été omise). Les valeurs de tempéture et de pression sont indiquées pour l'acide béhénique (C_{22}) à pH 5.5 mais il suffit de décaler l'axe des températures d'environ 5° C vers la gauche par atome de carbone supplémentaire dans la chaîne (ou inversement) pour obtenir les phases des autres acides gras. Chacune des phases est représentée avec un diagramme indiquant l'organisation des molécules. Pour les phases inclinées, la pointe du triangle indique la direction de l'inclinaison (vers un premier ou un second voisin). Pour les phases droites, un rond indique une liberté totale de rotation et un trait noir la direction de l'angle azimutal α des chaînes hydrocarbonées. Le trait plein clair représente les dimensions de la maille tandis que le trait pointillé indique le plan de cristallisation des chaînes (l'axe perpendiculaire à ce plan est donc l'axe de cristallisation du système). L'ordre des transitions entre les phases est indiqué par un trait plein pour les transitions du premier ordre (transitions discontinues) et par un trait pointillé pour les transitions du second ordre (transitions continues).*

– la phase oblique dans laquelle les paramètres **a'** et **b'** ne sont ni liés par un rapport simple, ni perpendiculaires ($\gamma' \neq 90°$) [Fig. (1.7) droite]. Cette phase présente les mêmes caractéristiques dans le plan qu'une maille cristalline monoclinique.

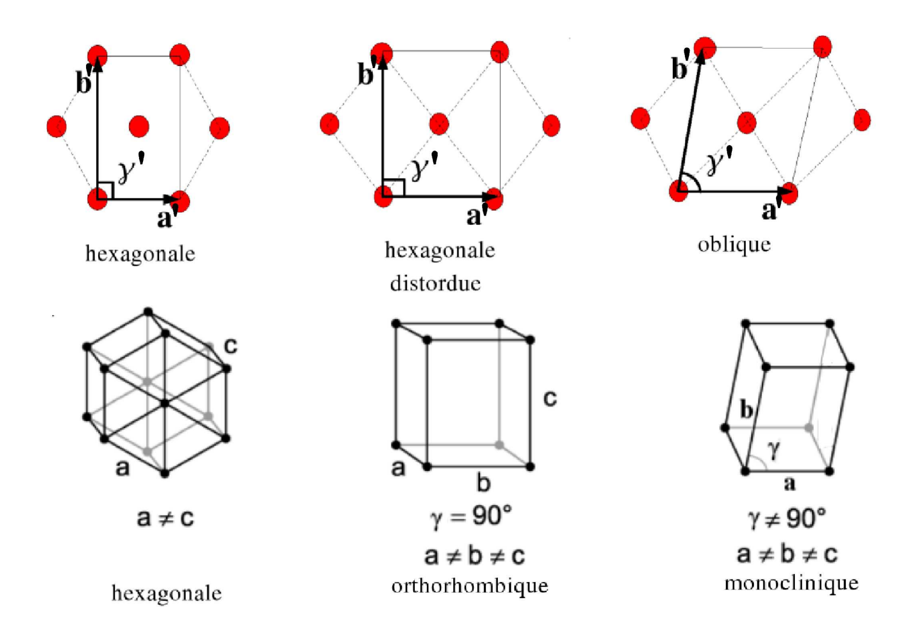


FIG. 1.7 – *Représentation schématique des différents types de phases. En haut les mailles bidimensionnelles définies par les paramètres a', b' et γ'. En bas les mailles tridimensionnelles équivalentes.*

L'angle d'inclinaison est défini dans la section 1.2. Au sein d'une même phase, toutes les molécules ont le même angle et la même direction d'inclinaison. La direction d'inclinaison peut être de trois types :

– vers un plus proche voisin (nommé NN pour Nearest Neighbour) ;
– vers un second voisin (nommé NNN pour Next Nearest Neighbour) ;
– dans une direction intermédiaire.

Lorsque les molécules sont inclinées, on peut définir un plan transverse perpendiculaire à l'axe des chaînes décrit par une maille transverse (projection de la maille élémentaire dans le plan transverse) avec des paramètres de plan transverse $\mathbf{a}_T$ et $\mathbf{b}_T$, γ restant identique.

Les derniers paramètres servant à définir une phase sont sa ou ses directions de cristallisation et la liberté de rotation des chaînes autour de leur axe. Les phases peuvent disposer de deux axes de cristallisation, constituant de véritables cristaux à deux dimensions, d'un seul axe de cristallisation ou d'aucun. Quant à la liberté de rotation, elle peut être totale (la molécule est libre de tourner sur elle-même), partielle (la molécule ne dispose que d'un angle de rotation restreint autour d'une

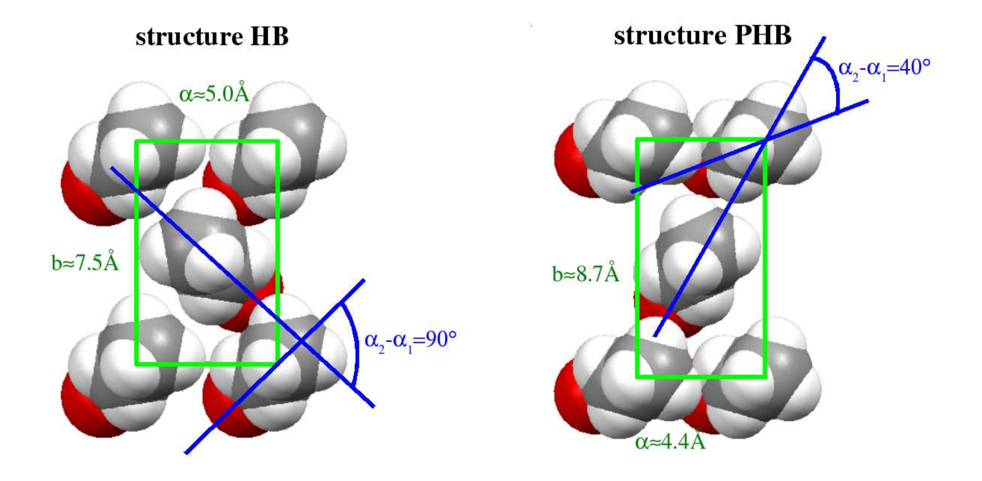


Fig. 1.8 – *Représentation des deux structures prédites par Kuzmenko et al [12]. Les paramètres de maille indiqués sont ceux de la maille transverse. Les lignes foncées indiquent le plan de la chaîne hydrocarbonée de chaque molécule.*

position fixe) ou inexistante.

Lorsque les molécules n'ont pas de liberté de rotation, plusieurs auteurs [12, 14, 15] ont défini deux types de structures suivant la position de l'axe des chaînes hydrocarbonées. Ces phases, nommées Herringbone (HB) et Pseudo-Herringbone (PHB) sont définies par la différence au sein de la maille rectangulaire entre l'orientation de la première molécule (angle α_1) et l'orientation de la seconde molécule (angle α_2). La structure herringbone (HB) est obtenue pour une différence $\alpha_1 - \alpha_2 \approx 90°$ et la structure pseudo-herringbone pour une différence $\alpha_1 - \alpha_2 \approx 40°$. Il est important de noter que ces structures ont été établies de façon indirecte en comparant les paramètres a et b de la maille élémentaire de chaque phase avec des structures de cristaux 3d analogues [15].

Phases inclinées

Si on se reporte au diagramme de phases des acides gras à longue chaîne [Fig. (1.6)], on constate la présence de quatre phases inclinées pour des basses pressions de surface : la phase L"$_2$, les phases L_{2h} et L_{2d} et la phase L'$_2$.

La phase L"$_2$ est une phase à basse pression et basse température, caractérisée par des molécules inclinées vers un premier voisin (NN) et deux axes de cristallisation de la maille élémentaire, sans liberté de rotation des chaînes. Kuzmenko et al. [12] prédisent pour les chaînes une organisation de type Herringbone (HB) avec des paramètres de maille de l'ordre de $a' \approx 5.6Å$ et $b' \approx 7.5Å$ et un angle d'inclinaison aux alentours de 20° (soit des paramètres de maille transverse de $a'_t \approx 5.3Å$ et $b'_t \approx 7.5Å$).

Kaganer et al. [14] prédisent d'après la théorie de Landau que la phase L_2 doit être séparée en deux parties suivant la température : une phase L_{2h} et une phase L_{2d}, cependant la limite de cette transition est encore floue. La phase L_{2h} est une phase dans laquelle les molécules sont inclinées vers un premier voisin (NN) avec un seul axe de cristallisation dans la direction normale à la direction d'inclinaison (soit selon l'axe du paramètre b'). L'organisation prédite des chaînes est de type Pseudo-Herringbone (PHB) avec des paramètres de maille de l'ordre de $a' \approx 5.0\AA$ et $b' \approx 8.8\AA$ et un angle d'inclinaison pouvant varier de 30° à 21° suivant la pression de surface (soit des paramètres de maille transverse aux alentours de $a'_t \approx 4.4\AA$ et $b'_t \approx 8.8\AA$). La phase L_{2d} présente des molécules elles-aussi inclinées vers un premier voisin (NN) mais avec une liberté totale de rotation (et aucun axe de cristallisation).

La phase L'_2 présente des molécules inclinées vers un second voisin (NNN) avec un seul axe de cristallisation en direction du paramètre a' de la maille élémentaire. Les chaînes hydrocarbonées sont prédites comme ayant une configuration Herringbone (HB) avec des paramètres de maille de l'ordre de $a' \approx 5.0\AA$ et $b' \approx 7.9\AA$ pour un angle d'inclinaison allant de 19° à 0° (soit des paramètres de maille transverse de $a'_t \approx 5.0\AA$ et $b'_t \approx 7.6\AA$).

Phases droites

Les phases droites (c'est-à-dire dont les molécules sont normales au plan de la surface de l'eau) sont rencontrées pour les fortes pressions de surface. Nous allons décrire là encore quatre de ces phases : la phase CS, la phase S et les phases LS_I et LS_{II}.

La phase CS est une phase présentant les caractéristiques d'un cristal bidimensionnel car son ordre positionnel est à quasi longue portée avec deux axes de cristallisation. Son organisation est prédite comme étant Herringbone (HB) avec des paramètres de maille de l'ordre de $a' \approx 5.0\AA$ et $b' \approx 7.5\AA$. De plus, cette phase est très peu compressible [13] comparée aux phases à plus haute température.

La phase S est une phase dite "Solide" avec un seul axe de cristallisation suivant le paramètre a' de la maille élémentaire. L'organisation des chaînes hydrocarbonées est prédite comme étant Herringbone (HB) avec des paramètres de maille de l'ordre de $a' \approx 5.0\AA$ et $b' \approx 7.6\AA$.

Enfin, la phase LS, aux molécules a priori en libre rotation avec un réseau parfaitement hexagonal, semble en fait séparée en deux parties [16] : une phase LS_{II} (ou Rotateur II) présentant cette caractéristique de libre de rotation et une phase LS_I (ou Rotateur I) ne présentant qu'une rotation partielle autour de l'axe de la molécule.

Observation expérimentale de l'organisation des molécules

Une première recherche expérimentale des configurations herringbone et pseudo-herringbone a été effectuée par Durbin et al. [10]. Leur approche a été de rechercher le pic "Herringbone" présent uniquement lorsque la maille élémentaire contient deux molécules (et donc que l'angle d'azimuth α des chaînes hydrocarbonées est différent pour chacune des deux molécules). Les auteurs observent ce pic uniquement sur les phases cristallisées CS et L''_2, indiquant qu'il existe une organisation des molécules impliquant une maille élémentaire avec deux acides gras. Les auteurs n'observent pas ce pic sur les phases L_2, L'_2 et S et expliquent cette absence en supposant que le réseau ne présente pas d'organisation herringbone à longue portée.

Transitions de phases

Les transitions entre les différentes phases des acides gras peuvent être de deux types :

- une transition du premier ordre est définie par l'existence d'une coexistence des deux phases, il s'agit donc d'une transition discontinue détectable sur les isothermes sous la forme d'un plateau.
- une transition du second ordre est une transition continue dans laquelle l'évolution du film est continue. Elle apparaît sur les isothermes comme une rupture de pente.

La théorie de Landau exploitée par Kaganer et al. [14] décrit l'ordre théorique des transitions de phase. Ces prévisions se sont révélées cohérentes avec l'expérience. L'ordre des diffŕentes transitions est donné sur le diagramme de phases [Fig. (1.6)].

Chapitre 2

Effet des ions sur une monocouche d'acides gras

Notre étude des films organiques-inorganiques a concerné l'analyse de monocouches en présence de cations divalents. Cependant, pour faire varier le pH de la solution, nous devons nécéssairement ajouter des cations monovalents à notre système.

Dans ce chapitre, nous décrirons l'état des connaissances de l'effet, sur une monocouche d'acides gras, des cations divalents ainsi que des cations monovalents.

2.1 Effet du pH et des cations monovalents

2.1.1 Résultats expérimentaux

Différentes techniques ont été utilisées dans la littérature pour étudier l'état d'une monocouche d'acide gras en fonction du pH de la sous-phase. Ces études s'intéressent souvent à l'état de dissociation de la fonction carboxyle des molécules et de leur possibilité de liaison avec les cations de la sous-phase. Il est malheureusement impossible de séparer ces deux effets, l'ajustement du pH impliquant toujours la présence de cations dans la sous-phase.

Isothermes

L'étude d'*isothermes* est l'une des plus anciennes techniques permettant d'analyser les films de Langmuir [17, 18]. Cette technique (décrite dans la section 1.2.1) permet d'observer l'effet de la composition de la sous-phase sur la condensation (ou l'expansion) du film et sur l'enchaînement des phases. Patil et al. [19], en particulier, ont utilisé cette technique pour étudier un film d'acide stéarique (C_{18}) en présence de Na^+ ou de K^+, deux cations très utilisés pour maintenir la force ionique

de la sous-phase constante (elle est de 0.1 mol.L^{-1} dans cet article) et fait varier le pH de 9 à 10.8. Les auteurs mettent en avant une condensation importante du film dans ces conditions ainsi qu'une baisse de la pression de surface à laquelle se produit la transition de phase L_2-LS. Ils remarquent de plus qu'à des pH de 10 à 12 et pour des forces ioniques de 0.1 mol.L^{-1} à 1.0 mol.L^{-1} ces effets sont plus importants en présence d'ions Na^+ qu'en présence d'ions K^+ ; le phénomène est cependant inverse pour un pH de 9 et une force ionique de 0.1 mol.L^{-1} pour les faibles pressions de surface : la condensation est alors légèrement supérieure en présence d'ions K^+.

Microscopie optique

Des méthodes de microscopie optique sont venues appuyer les renseignements obtenus sur la condensation et ajouter des informations concernant la texture des films. Tout d'abord *la microscopie de fluorescence*, développée au début des années 80 a permis une observation microscopique directe des transitions de phase et de l'état d'un film déposé à l'interface eau-air. Cette technique est basée sur l'ajout dans la monocouche d'une très faible quantité de sondes fluorescentes amphiphiles d'autant moins solubles que la phase est plus dense. Excitées par une lumière polarisée, la fluorescence des sondes permet de plus d'observer une éventuelle anisotropie optique de la phase étudiée. Cette technique a été utilisée par Helm et al. [20] en conjonction avec des isothermes et des calculs théoriques de potentiel de surface (les équations de Grahame, détaillées dans la section 2.1.2) pour observer l'effet de la force ionique (obtenue par ajout de NaCl) sur des vésicules et des monocouches de phospholipides. Les auteurs observent ainsi une condensation du film pour une force ionique supérieure à 0.1 mol.L^{-1} qu'ils attribuent à un écrantage des charges de la monocouche. Ils constatent pour des quantités de sel inférieures une élévation du degré de dissociation et une répulsion électrostatique. A l'aide du microscope, ils observent que les domaines de phase solide se repoussent mutuellement et que les forces électrostatiques provoquent l'apparition de domaines plus petits.

Si la microscopie de fluorescence est une technique intéressante permettant de visualiser l'état d'un film, elle présente le désavantage de mettre en jeu des molécules étrangères au système qui pourraient influencer son évolution. Au début des années 90, *le microscope à l'angle de Brewster (BAM)* a permis de pallier ce problème. Le principe de cette méthode d'observation optique est détaillé dans la section 3.2. Son plus gros avantage est de permettre d'observer la texture du film sans ajout d'impuretés avec une résolution au moins égale à celle de la technique précédente. Johann et al. [21, 22] ont utilisé cette technique, en conjonction là encore avec des isothermes et des calculs théoriques de potentiel de surface, pour étudier l'effet de la température de T=2°C à 45°C et du pH de 2 à 13 ajusté par un tampon Borate ($NaBO_2$ et $B(OH)_3$) sur un film d'acide arachidique (C_{20}). Lors de l'augmentation du pH, les auteurs constatent une différence de comportement entre les transitions

de phases L'$_2$-S et L$_2$-L'$_2$: une augmentation du pH dans la gamme entre pH 2.0 et pH 8.7 va réduire légèrement la pression et la température de la transition L$_2$-S mais au-delà du pH 8.7, on ne constate plus de modification. Les auteurs avancent que ce phénomène est dû à une réduction des interactions attractives entre les acides gras par une augmentation de leur degré de dissociation. Le pH joue cependant un rôle beaucoup plus important dans le cas de la transition L$_2$-L'$_2$: lors de l'augmentation du pH, la pression de transition est réduite de façon beaucoup plus marquée que précédemment. Les auteurs remarquent une similitude entre l'effet du pH et les observations effectuées sur des mélanges acide gras/alcool [23], ce qui indique clairement un rôle majeur de la structure et de l'organisation des têtes carboxyliques dans cette transition : leur hypothèse est que l'abaissement de la pression de transition pour un pH croissant est lié à une compressibilité plus importante liée à la fonction carboxyle (-COO$^-$) le long du paramètre a de la maille élémentaire que pour la fonction carboxylate (-COOH). Cette augmentation de la compressibilité serait un effet de la dissociation du réseau de liaisons hydrogènes établi sous la monocouche ; en effet, ce réseau serait beaucoup plus compact en présence de têtes non-dissociées qu'avec des têtes sous forme carboxyle.

Diffraction des rayons x sous incidence rasante

La diffraction de rayons x sous incidence rasante (GIXD) est une technique qui a été développée à la fin des années 80 et qui est devenue la technique de référence pour caractériser les phases formées par les monocouches. Cette technique est décrite en détail dans le Chapitre 3, elle permet d'obtenir l'arrangement moléculaire de la monocouche. Si Johann et al. [22] ont pu confirmer par diffraction de rayons x leurs résultats obtenus sur des isothermes et une observation au microscope à l'angle de Brewster, Datta et al. [24], ont étudié plus avant l'état d'un film d'acide heneicosanoique (C_{21}) pour un pH variant de 10 à 12 (établi par un ajout de NaOH) et une température de 9 à 18°C. Les auteurs constatent l'apparition de phases LS$_I$ et LS$_{II}$ généralement observées lors de l'augmentation de la température de la monocouche [16] avec une diminution en taille des domaines de molécules organisées. Les pH élevés ont donc tendance à désorganiser la monocouche.

Spectroscopie infrarouge

Enfin, les évolutions récentes des techniques de spectroscopie Infrarouge ont permis l'étude de la composition des interfaces et des liaisons entre molécules. Ainsi, *la spectroscopie vibrationnelle par génération de la fréquence-somme visible/infrarouge (SFG)* [25, 26] est une technique d'optique non-linéaire basée sur l'interaction entre un faisceau de lumière visible de vibration constante ω_1 et un faisceau de lumière infrarouge de vibration variable ω_{IR} au niveau de l'interface, ce qui va générer une radiation de féquence $\omega_1 + \omega_{IR}$. En balayant les fréquences du faisceau infrarouge, on obtient ainsi un

spectre vibrationnel des molécules à l'interface permettant d'en analyser la composition moléculaire. La SFG permet de plus d'obtenir des informations sur l'orientation des chromophores et leurs interactions, tels que les liaisons hydrogène. Miranda et al. [27] ont utilisé cette technique pour étudier la structure de l'eau au contact d'un film d'acide hexacosanoique (C_{26}) à température ambiante, un pH de 2 à 12 établi par l'ajout de HCl ou de NaOH et une pression de surface constante Π=3 mN.m^{-1}. Dans ces conditions de température et de pression, le film est en phase cristalline (phase CS) contrairement aux autres études dans lequel le film est en phase L_2. Les auteurs remarquent tout d'abord que les liaisons hydrogène sont l'interaction dominante entre la tête carboxylique des acides gras et l'eau en sous-phase. Le réseau de liaisons hydrogène ainsi formé est lâche pour les bas pH (2 à 7) lorsque les têtes sont toutes sous la forme carboxyle (-COOH). A pH 3.9, les auteurs observent un changement de conformation de la fonction carboxyle : l'atome d'hydrogène vient se placer en conformation trans (c'est-à-dire plus proche de l'interface) alors qu'il se plaçait en conformation cis pour les pH inférieurs ; les auteurs attribuent ce changement de conformation à une modification du champ électrique local généré par une faible fraction des molécules ionisées. Pour des pH supérieurs à 7, les molécules d'eau s'organisent à la surface avec les têtes de façon d'autant plus cristalline que le pourcentage de têtes ionisées est grand (50% à pH 10.5 et 100% à pH 12).

La technique de *spectroscopie d'absorption en réflexion infrarouge (IRRAS)* ainsi que la *spectroscopie de modulation de polarisation en réflexion infrarouge (PM-IRRAS)* [28] ont aussi été utilisées pour l'étude de l'influence des ions sur les monocouches de Langmuir. L'IRRAS consiste à enregistrer le spectre de réflectance de la monocouche à l'interface pour un faisceau de lumière infrarouge avec un angle d'incidence d'à peu près 30° avec la surface et de la normaliser par la réflectance de la sous-phase aqueuse. Cependant, cette technique, si elle peut permettre d'obtenir des informations sur la composition de l'interface, n'est pas très sensible aux orientations moléculaires. Le PM-IRRAS permet de pallier cet inconvénient en provoquant une rapide modulation de la polarisation du faisceau incident sous un angle de 75° sur l'interface. Un traitement électronique et mathématique du signal recueilli permet ensuite d'obtenir un spectre de réflectivité différentiel. Contrairement à l'IRRAS, le PM-IRRAS est sensible à l'orientation des molécules.

Les études suivantes [29, 30] ont utilisé la méthode de PM-IRRAS pour déterminer l'état de dissociation des têtes carboxyliques en fonction du pH et de la présence de cations dans la sous-phase. Ces études sont comparées avec le modèle de Gouy-Chapman. Le Calvez et al. [30] se sont intéressés à l'effet de la présence de Na^+ sur le potentiel et le pH en surface ainsi que sur la dissociation des têtes carboxyliques. Ils ont pour cela déposé un film d'acide arachidique (C_{20}) sur une sous-phase contenant 10^{-2} mol.L^{-1} de NaCl pour un pH variant de 7.5 à 9 (variation obtenue par ajout de NaOH). Les auteurs constatent que l'absorption du Na^+ est tout-à-fait cohérente avec le modèle purement électrostatique de Gouy-Chapman (voir la section 2.1.2). Johann et al. [29] ont étudié

l'influence du pH sur un large spectre (pH variant de 5.6 à 12.0 obtenu par des solutions tampons Borate ou NaOH en présence d'EDTA pour éviter toute contamination par des cations divalents) sur un film d'acide arachidique (C_{20}) à T≈22-23°C et Π=12.5mN.m^{-1} ou Π=25.0mN.m^{-1}. Les auteurs constatent là encore la présence de liaisons hydrogène au contact du film mais aussi une dislocation du réseau formé par l'eau pour les pH élevés : à pH 9, seuls 20% des têtes sont liées à la sous-phase. Ils constatent aussi que la liaison de la tête polaire avec la sous-phase est dépendante de la pression de surface et de l'organisation des molécules.

2.1.2 Modèle de la bicouche electrique diffuse

Le modèle de la bicouche electrique diffuse est un modèle classique pour étudier théoriquement l'adsorption de cations sur une couche chargée. Ce modèle permet d'obtenir des valeurs numériques théoriques du potentiel au niveau de l'interface en utilisant l'équation de Poisson-Boltzmann en relation avec les conditions de Gouy-Chapman [31].

Nous allons décrire le modèle général puis son application dans le cas de l'étude de l'influence du pH sur l'ionisation des têtes polaires des acides gras.

Modèle général

On cherche à décrire l'effet de la présence de cations A^+ dans la sous-phase d'une monocouche terminée par des fonctions carboxyles. On se trouve donc dans une situation d'équilibre entre les cations A^+ attirés par la monocouche et la concentration dans le volume de la sous-phase : le système est donc constitué d'une bicouche diffuse.

A partir de ce modèle, l'approche de Poisson-Boltzmann consiste à faire les approximations suivantes :

- on considère que les charges sont distribuées de façon uniforme à la surface (au lieu d'être ponctuelles) ;
- on considère les ions comme des charges ponctuelles ;
- on considère la constante diélectrique du solvant constante dans l'ensemble de la sous-phase et même à proximité de la monocouche.

Les deux premières approximations conduisent à une erreur très faible si les distances entre les charges sont petites devant la longueur de Debye $1/\kappa$ avec :

$$\kappa = \left(\frac{2e^2\mathcal{N}_a}{\epsilon\epsilon_0 k_B T} . \{[A^+]_v + [H^+]_v\} \right)^{1/2} \tag{2.1}$$

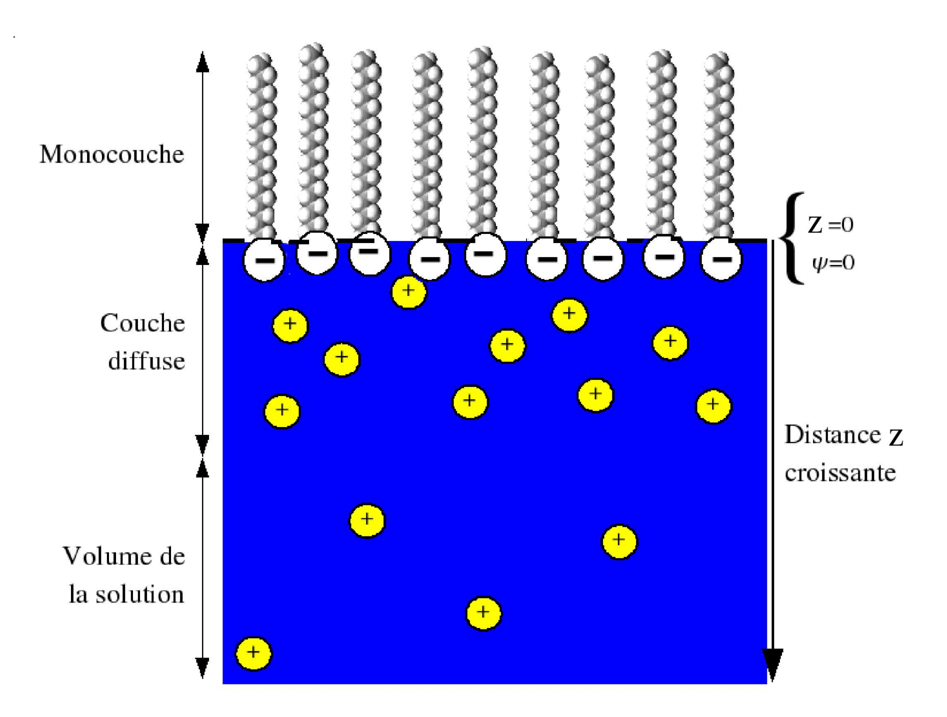


FIG. 2.1 – *Représentation schématique du modèle de la bicouche électrique diffuse. Un réseau ordonné d'acides gras est assimilé à une surface chargée négativement à la position z=0. Les cations sont considérés comme des charges ponctuelles.*

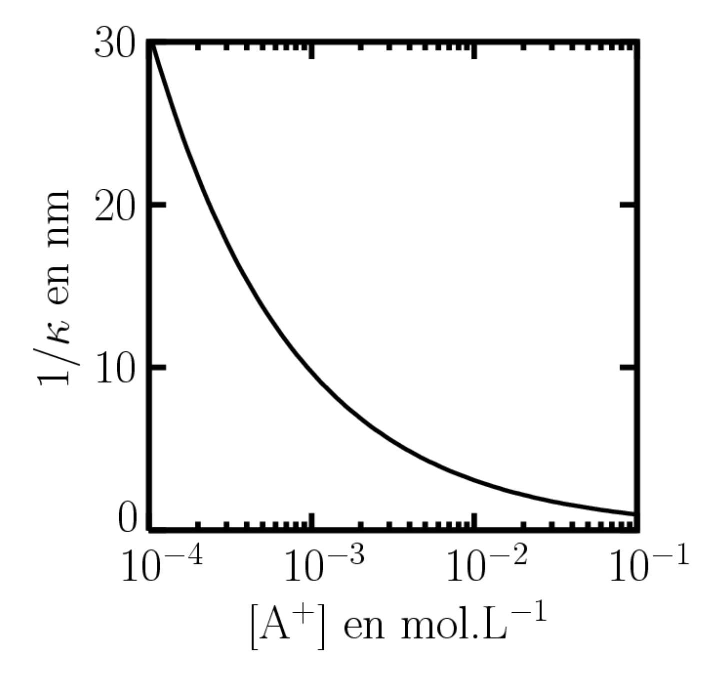


FIG. 2.2 – *Longueur de Debye $1/\kappa$ en fonction de la concentration en cations monovalents [Eq. (2.1)] à pH 9.0 et T=20° C.*

$[A^+]_v$ et $[H^+]_v$ indiquent les concentrations en cations dans le volume de la sous-phase et ϵ la constante diélectrique du solvant ($\epsilon \approx 80$ pour l'eau). Les valeurs des constantes sont décrites dans l'annexe A. Les valeurs de la longueur de Debye $1/\kappa$ sont tracées en fonction de la concentration en cations [A$^+$] sur la Fig. (2.2) à pH 9.0 et T=20°. On constate que cette longueur ne devient limitante que si la concentration en cations est importante (au-delà de 10^{-2} mol.L^{-1}). Par exemple, un film présentant une aire moléculaire moyenne de $20\mathring{A}^2$ aura des molécules distantes de 0.5 nm les unes des autres, soit une distance généralement très petite devant la distance de Debye $1/\kappa$.

L'equation de Poisson décrit la densité ρ des charges électriques dans l'espace en fonction du potentiel electrique ψ :

$$\rho = \mathrm{div}(-\epsilon\epsilon_0 \nabla \psi) \tag{2.2}$$

On peut ensuite s'intéresser à la distribution des espèces ioniques normalement à la surface (suivant l'axe z) décrite par l'equation de Boltzmann :

$$n_{i,s}(z) = n_{i,v} \exp\left(- \frac{Z_i e \psi(z)}{k_B T} \right) \tag{2.3}$$

avec $n_{i,s}(z)$ la densité des ions à la distance z, $n_{i,v}$ la densité moyenne des ions en volume et Z_i la valence du cation i.

Si on combine les Eq. (2.2) et (2.3) avec $\rho = \sum Z_i e n_{i,s}$ on obtient l'equation de Poisson-Boltzmann :

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = -\frac{e}{\epsilon\epsilon_0} \sum_i n_{i,v} \exp\left(\frac{-Z_i e \psi(z)}{k_B T} \right) \tag{2.4}$$

La intégrale première de l'Eq. (2.4) nous intéresse tout particulièrement :

$$-\frac{d\psi}{dz} = \left[\frac{2k_BT}{\epsilon\epsilon_0} \sum_i n_{i,v} \left(\exp\left(\frac{-Z_i e \psi(z)}{k_B T} \right) - 1 \right) \right]^{1/2} \tag{2.5}$$

L'équation de Gouy-Chapman propose une expression analytique à l'Eq (2.5) pour déterminer le potentiel en surface $\psi(0)$. Cette équation décrit la densité de charges en surface σ en fonction de la concentration en volume du cation A^+. On pose $(d\psi/dz)_{z=0} = \sigma/(\epsilon\epsilon_0)$ et on lie σ à $\psi(0)$ par la relation suivante :

$$\sigma = \left[2k_BT\epsilon\epsilon_0 \sum_i n_{i,v} \left(\exp\left(\frac{-Z_i e \psi(0)}{k_B T} \right) - 1 \right) \right]^{1/2} \tag{2.6}$$

qui peut aussi s'écrire de la façon suivante dans le cas d'électrolytes symétriques +Z :-Z :

$$\sigma = \left(8k_BT\epsilon\epsilon_0 \mathcal{N}_a [A^+] \right)^{1/2} \sinh\left(\frac{Z_A e \psi(0)}{2k_B T} \right) \tag{2.7}$$

avec $\mathcal{N}_a$ le nombre d'avogadro, $[A^+]$ la concentration en cations A^+ en mol.m^{-3} et Z_A la valence du cation A^+. Les Eq. (2.6) et (2.7) sont appelées equations de Grahame.

Il est à présent possible d'intégrer un élément supplémentaire au modèle en considérant que les cations peuvent se lier aux têtes carboxyliques en surface. Une espèce cationique M^+ neutralise donc une partie des charges en surface de la façon suivante :

$$RCOO^- + M^+ \longrightarrow RCOOM \tag{2.8}$$

et conduit donc à la loi d'action de masse suivante :

$$K_M = \frac{\{RCOOM\}}{[M^+]_0\{RCOO^-\}} \tag{2.9}$$

$[M^+]_0$ correspondant à la concentration en $[H^+]$ ou en $[A^+]$ au niveau de l'interface. Les concentrations entre crochets sont les concentrations en volume tandis que les concentrations entre accolades sont les concentrations au niveau de la surface [22].

La densité de charges en surface devient donc :

$$\sigma = \frac{e}{A_m}\frac{\{RCOO^-\}}{\{RCOO^-\} + \{RCOOA\} + \{RCOOH\}} \tag{2.10}$$

avec A_m l'aire moléculaire du film d'acide gras en surface.

Enfin, si on combine l'Eq. (2.3) et l'Eq. (2.9) on obtient :

$$\sigma = \frac{e/A_m}{1 + \{K_H[H^+] + K_A[A^+]\}\exp(-e\psi(0)/k_BT)} \tag{2.11}$$

Effet du pH de la sous-phase

Si on s'intéresse à l'influence de l'ajout d'un tampon n'apportant qu'un seul type de cation A^+ dans la sous-phase, alors l'Eq. (2.11) peut mener à une relation entre le pH de la sous-phase (pH_{sub}) et la fraction de têtes ionisées à l'interface x [27, 30].

L'équation de Boltzmann peut s'écrire pour donner une relation entre le pH de surface (pH_s) et le pH en volume (pH_v) en appliquant l'Eq. (2.3) aux H^+ :

$$pH_s = pH_v + \frac{Z_A e\psi(0)}{2.3k_BT} \tag{2.12}$$

Les valeurs des constantes sont données dans l'annexe A.

Si on s'intéresse à la fraction de charges libres à la surface, on peut écrire une relation liant la constante d'équilibre de dissociation (K_a) de la fonction carboxylique avec la fraction de têtes ionisées à l'interface $x = [RCOO^-]/([RCOO^-] + [RCOOH])$:

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[H^+]_0[RCOO^-]}{[RCOOH]} = [H^+]_0 \times \frac{x}{1-x} \\ pK_a &= pH_s - log\left(\frac{x}{1-x}\right) \end{aligned} \tag{2.13}$$

On peut lier σ (la densité de charges à l'interface en nbre de charges par m^2) à x par la relation : $x = \sigma \times A_m$ avec A_m l'aire moléculaire (en m^2 par molécule). En utilisant ensuite le modèle de Gouy-Chapman (Eq. (2.7)), il est possible de lier $\psi(0)$ à la fraction de têtes chargées x pour des électrolytes symétriques +Z :-Z :

$$\psi(0) = -\frac{2k_BT}{Z_Ae}\sinh^{-1}\left(\frac{136x}{A_m\sqrt{[A^+]}}\right) \tag{2.14}$$

avec A_m l'aire moléculaire (en $\mathring{A}^2$) et $[A^+]$ la force ionique en solution (en mol.L^{-1}).

En combinant l'Eq. (2.12), l'Eq. (2.13) et l'Eq. (2.14), on obtient [27, 30] :

$$pH_v \quad = \quad pK_a + log\left(\frac{x}{1-x}\right) + \frac{0.87}{Z_A}\sinh^{-1}\left(\frac{136x}{A_m\sqrt{[A^+]}}\right) \tag{2.15}$$

2.1.3 Exploitation du modèle

Le tableau (2.1) indique des résultats obtenus avec le modèle de la bicouche électrique diffuse pour un pKa des têtes carboxyliques pK_a=5.4 et des pH basiques ajustés avec du NaOH. On remarque immédiatement que le pH calculé à l'interface (pH_s) est beaucoup plus faible que le pH en volume (pH_v), ce qui implique que la fraction de têtes carboxyliques ionisée est faible à pH 5.5 (pH de l'eau pure sans ions en équilibre avec le CO_2 atmosphérique). 50% des têtes sont ionisées à pH_v 8.7 (et un pH_s calculé de 5.0) et 100% à pH 12.0. Cependant, les résultats pour les pH_v supérieurs à 9.0 sont en contradiction avec certaines mesures effectuées par PM-IRRAS [29] qui indiquent l'existence d'une proportion supérieure de fonctions carboxyl (COOH). Les auteurs avancent que les prédictions échouent à ce niveau car le modèle ne prend pas en compte les liaisons hydrogène ou la structure de l'eau au niveau de l'interface.

La Fig. (2.3) de la section 2.2 présente les résultats d'une autre expérience de PM-IRRAS effectuée par Le Calvez et al. [30] sur un film d'acide arachidique (C_{20}) comparés au résultats théoriques prédits par le modèle de la bicouche électrique diffuse. On constate immédiatement que la théorie pour des ions monovalents est cohérente avec les résultats expérimentaux obtenus pour le film en présence de Na^+.

2.2 Effet des cations divalents

La présence de cations divalents dans la sous-phase de la monocouche est le sujet central de cette thèse. Depuis plusieurs décennies, l'ajout de cations divalents dans la sous-phase de monocouches

TAB. 2.1 – *Résultats obtenus par Johann et al. [21] en utilisant l'équation de Grahame (2.6). Le pH en volume a été ajusté par un tampon Borate et les constantes utilisées sont K_H=10 $^{5.4}$ L.mol^{-1} et K_{Na}=10$^{-0.771}$ L.mol^{-1} [32]. x correspond à la fraction de têtes ionisées [Eq. (2.15)] et A_{Na^+} la fraction d'ions Na^+ liée aux têtes.*

pH_v	$[Na^+]$ ($\times 10^3$ mol.L^{-1})	$1/\kappa$ (nm)	$\psi(0)$ (mV)	pH_s	x	A_{Na^+}
5.5	0.00	170.5	-173	2.6	0.003	0.00
8.7	1.17	8.9	-216	5.0	0.52	0.31
9.0	1.87	7.0	-222	5.2	0.66	0.43
9.4	3.56	5.1	-206	5.9	0.92	0.64
9.7	4.56	4.5	-207	6.2	0.96	0.68
12.0	10.0	3.0	-188	8.8	1.00	0.72

d'acides gras est couramment employé pour le transfert de film sur substrat solide (film de Langmuir-Blodgett) car il améliore sensiblement la qualité des surfaces obtenues. Ce type d'interaction est donc étudié depuis longtemps, il a cependant fallu attendre la fin des années 80 pour disposer de techniques permettant d'analyser finement la nature de ces interactions et leur influence sur l'organisation du film (ces techniques sont décrites dans la section 2.1.1 pour l'étude des cations monovalents).

Yazdanian et al. [33] ont effectué des études d'isothermes et de potentiel de surface décrivant les interactions de différents sels de cations divalents ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $CoCl_2$, $CdCl_2$ et $PbCl_2$) sur des monocouches de C_{18} et de C_{20} pour un pH de 2 à 6. Les auteurs observent une condensation de la monocouche à pH 6 (phénomène déjà observé par les isothermes) mais constatent que pour un pH inférieur seul le $PbCl_2$ induit une modification du film. La mesure de potentiels de surface [33] ainsi que des mesures d'IRRAS [34, 35] ont aussi permis de déterminer la nature de la liaison formée par le cation divalent avec la tête carboxylique des acides gras : il s'agit d'une liaison electrostatique pour les alcalino-terreux (Ba, Ca et Mg) et partiellement covalente pour le Pb, le Cd et le Co.

Le Calvez et al. [30] ont quant à eux étudié par PM-IRRAS l'effet de quelques cations divalents (Cd^{2+}, Ca^{2+} et Mg^{2+}) sur une monocouche d'acide arachidique (C_{20}) à T=20°C. Les auteurs ont essayé d'appliquer le modèle de la bicouche diffuse (voir la section 2.1.2) tel quel au cas des ions divalents et ont comparé les valeurs obtenues aux résultats expérimentaux. [Fig. (2.3)]. L'ajustement se révèle non satisfaisant dans le cas du Mg^{2+} et inexistant dans le cas du Cd^{2+} et du Ca^{2+}. Les auteurs avancent que les hypothèses posées par le modèle (limitées à la prise en compte du nombre

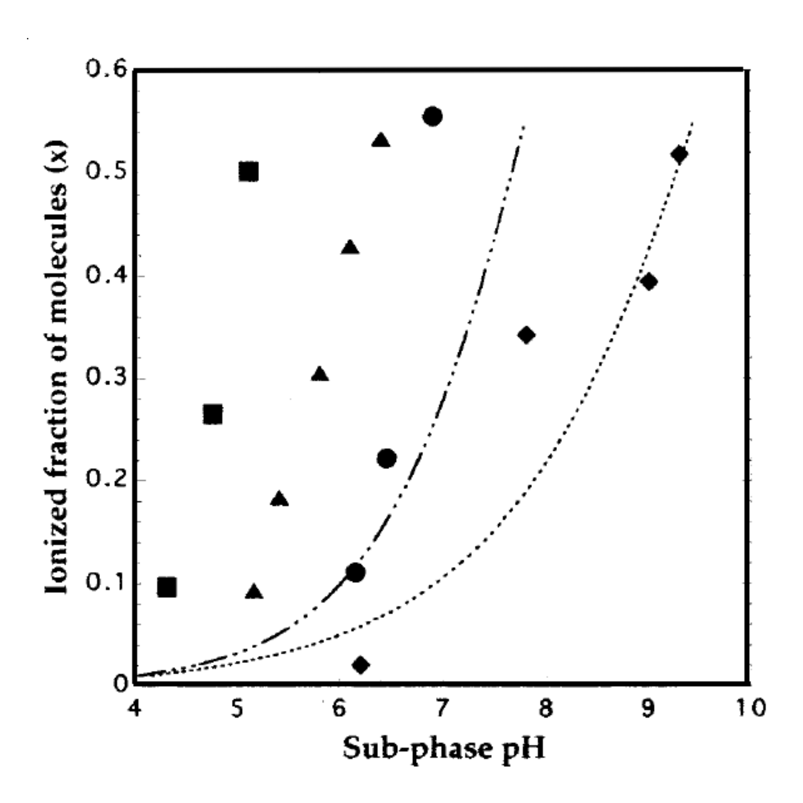


FIG. 2.3 – *Valeurs obtenues par PM-IRRAS de la fraction de têtes ionisées en fonction du pH de la sous-phase [30] d'un film d'acide arachidique (C_{20}) en présence de Cd^{2+} (carrés), Ca^{2+} (triangles), Mg^{2+} (cercles) et Na^{+} (losanges). Le pH de la sous-phase a été ajusté par l'ajout de NaOH. Les courbes représentent les valeurs théoriques obtenues à l'aide du modèle de la double-couche électrique pour un ion monovalent (pointillés) et divalent (tirets-pointillés).*

de charges des cations et de leur concentration en volume) sont adaptées pour des ions possédant un faible nombre d'électrons (comme le Na^{+}) et qui n'intéragissent que de façon purement ionique mais non pour les ions avec un plus grand nombre d'électrons (comme le Ca^{2+} ou le Cd^{2+}) qui auraient tendance à former des complexes à l'interface.

D'autre part, le développement de la technique de diffraction de rayons x sous incidence rasante a permis d'observer des effets inattendus de ces ions sur une monocouche. Si l'ajout de certains sels comme du $CaCl_2$ ou du $CuCl_2$ a permis d'observer une condensation dépendante du pH [36] et une modification de la structure du film (la phase X) [4] sur un film d'acide heneicosanoique (C_{21}), l'ajout de certains autres (le $CdCl_2$ [37, 38], le $PbCl_2$ [2], le $MnCl_2$ et le $MgCl_2$ [3]) provoque l'apparition d'une monocouche de matériau inorganique organisé en relation avec la monocouche organique.

Nous allons décrire dans la suite du texte la structure des films en présence de cations divalents tels qu'ils ont été présentés dans les articles cités précédemment ainsi que les conditions de leur apparition.

Finalement, nous décrirons les hypothèses concernant la structure des complexes composant la couche inorganique.

2.2.1 Surstructures

La première preuve de la présence d'une couche de matériau inorganique au contact du film d'acide gras a été obtenue sur un film d'acide arachidique (C_{20}) en présence d'une sous-phase aqueuse de $CdCl_2$ 10^{-3} mol.L^{-1} à pH 8.85 (obtenu par ajout de NaOH) et à T=9°C [37, 1]. Le diagramme de diffraction de rayons x sous incidence rasante (fig. (2.4)) pour une pression de surface nulle présente de nombreux pics de faible intensité en plus des pics caractéristiques de la monocouche d'acide gras, elle-même présentant une structure oblique jamais rencontrée sur les monocouches sans cations divalents dans la sous-phase. Ces pics de faible intensité (appelés surstructures) indiquent la présence d'une couche inorganique organisée.

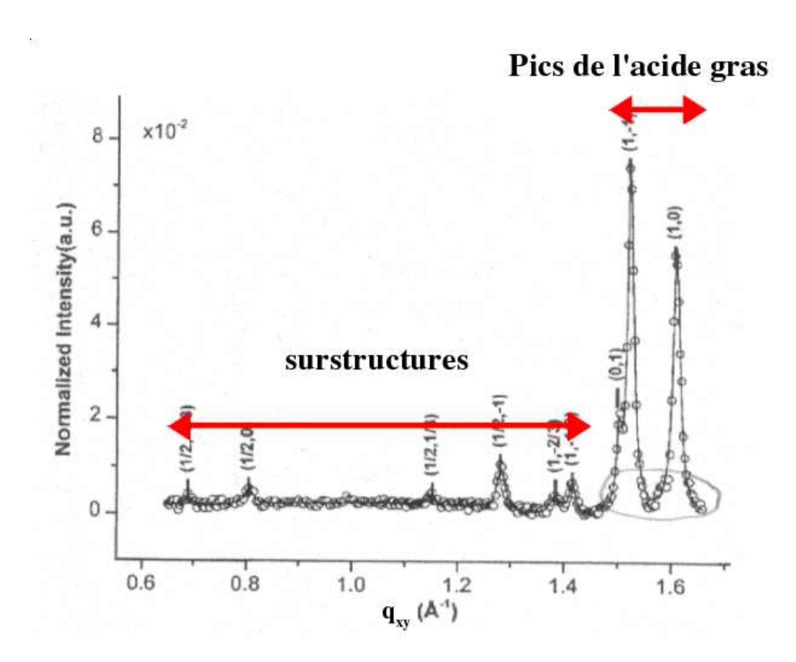


Fig. 2.4 – *Diagramme de diffraction de rayons x sous incidence rasante obtenu pour une monocouche d'acide arachidique en présence de 10^{-4} mol.L^{-1} de $CdCl_2$ à pH 8.85 et à T=9°C [37].*

Les surstructures présentent un profil de l'intensité en fonction de q_z avec des ondulations marquées et une légère décroissance de l'intensité pour des q_z croissants [Fig. (2.5)a] ; le profil des pics décrivant le réseau des acides gras [Fig. (2.5)b] présente une forte décroissance pour les faibles valeurs de q_z, typique d'une phase dans laquelle les chaînes sont verticales, ainsi qu'une ondulation similaire à celle du profil des surstructures. Cette dernière caractéristique indique une superposition du pic du

réseau organique avec celui du réseau inorganique ; ces deux réseaux sont donc commensurables.

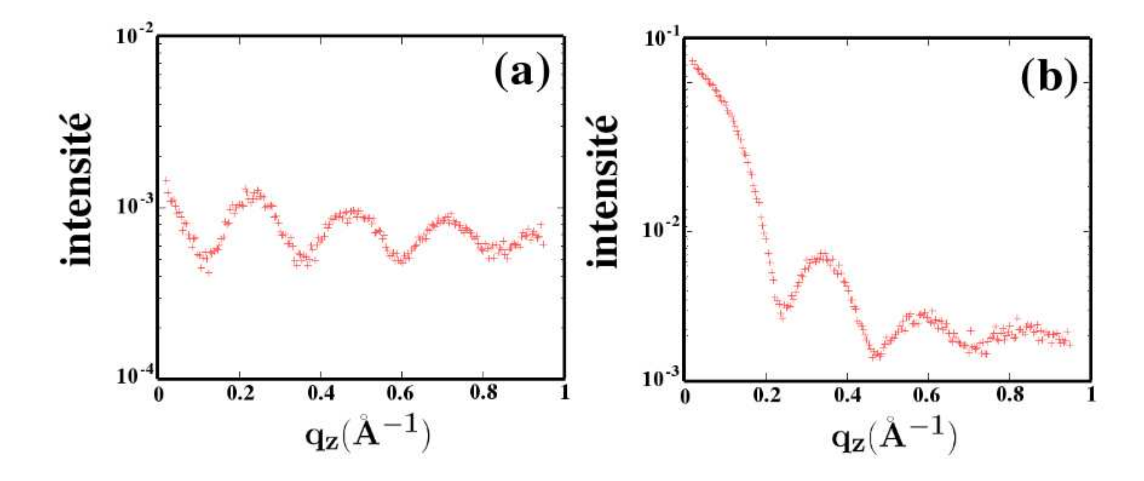


FIG. 2.5 – *Spectres de diffraction des rayons x sous incidence rasante d'un film d'acide béhénique en présence d'un surréseau. Profil de l'intensité en fonction de la composante verticale q_z du vecteur d'onde pour les surstructures (a) et pour les pics correspondant au réseau des acides gras et des surstructures (b).*

Les mêmes pics ont été retrouvés plus tard par Kmetko et al. [38] sur de l'acide heneicosanoique (C_{21}) en présence de 10^{-4} mol.L^{-1} de $CdCl_2$ à pH8.5 (ajusté par du NaOH) et T=9.2°C. Lors d'expériences précédentes menées par l'équipe du laboratoire LPPI, il a été constaté la présence des mêmes surstructures pour une monocouche d'acide béhénique (C_{22}) en présence de 10^{-4} mol.L^{-1} de $CdCl_2$ à pH7.5 (ajusté par du $NaHCO_3$) et T=20°C [39].

On remarque tout d'abord qu'on retrouve des surstructures parfaitement identiques pour trois longueurs de chaîne différentes (C_{20}, C_{21} et C_{22}) à trois températures différentes. Si on compare ces valeurs avec le diagramme de phase des acides gras [Fig. (1.6)], on constate que la zone dans laquelle ont été effectuées les expériences présente toujours au cours de la compression un enchaînement de phases L_2 - L'_2 - S. Les conditions de formation du surréseau inorganiques semblent donc dépendantes du couple {longueur de chaîne - température} et non d'un seul de ces paramètres.

Ensuite, le réseau formé par les surstructures est commensurable avec celui formé par les acides gras. Ainsi, la maille élémentaire (à une molécule) présente les paramètres a=4.56$\mathring{A}$, b=4.89$\mathring{A}$ et γ=121.6° tandis que les sustructures indiquent un surréseau 2 × 3 de cette maille oblique. Il est alors possible de retrouver les dimensions de la maille élémentaire du surréseau inorganique par la transformation a_s=2a et b_s=3b [Fig. (2.6)].

D'autre part, l'influence du pH s'est révélée fondamentale. Ainsi, Datta et al. [24] ont montré que les surstructures apparaissent uniquement dans une fenêtre de pH de 7 à 9 pour leurs conditions

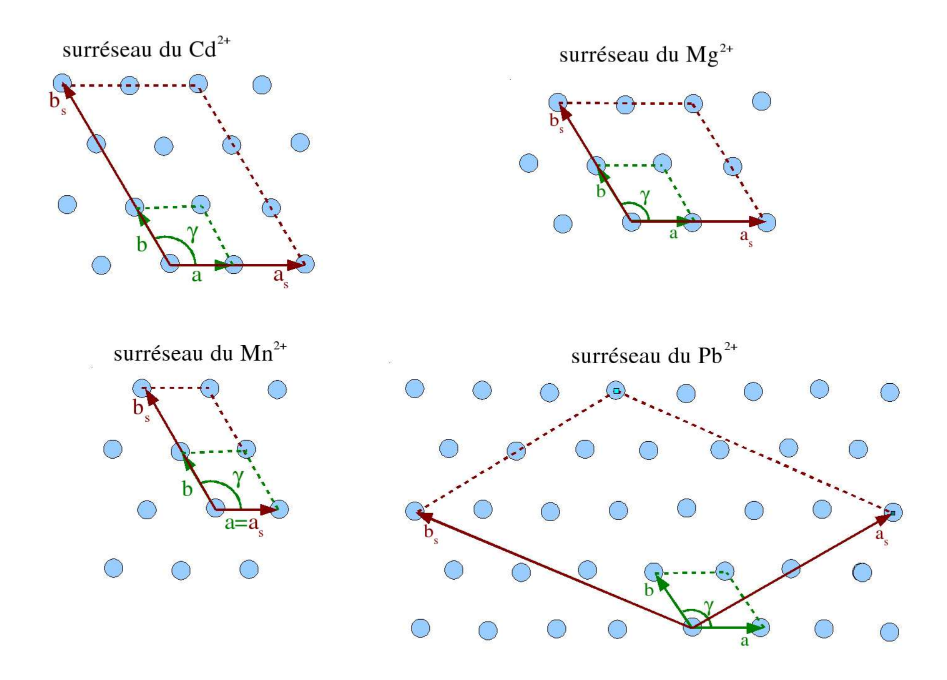


FIG. 2.6 – *Représentation de la maille élémentaire du réseau des molécules d'acide béhénique (de paramètres a, b et γ) et celle du surréseau formé par les cations divalents Cd^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} et Pb^{2+} (de paramètres a_s et b_s).*

physicochimiques.

Kmetko et al. ont constaté que trois autres types de cations divalents formaient des surstructures en présence d'un film d'acide heneicosanoique (C_{21}) à T=9.2°C et à pH 8.5 : le Pb^{2+} [2], le Mn^{2+} et le Mg^{2+} [3]. Ces systèmes présentent des similitudes avec celui que nous avons décrit précédemment ; en particulier, la maille élémentaire du réseau formé par les molécules d'acide gras a une structure oblique (les dimensions de ce réseau diffèrent cependant suivant la nature du cation divalent ajouté à la sous-phase) tout en étant commensurable avec celle du surréseau inorganique.

- La maille élémentaire du film d'acide heneicosanoique en présence d'un surréseau de $MnCl_2$ a les dimensions : a = 4.97Å, b = 4.48Å et $\gamma = 123.7°$; les surstructures indiquent un surréseau 1×2 de cette maille oblique.

- En présence de $MgCl_2$, les paramètres de la maille de l'acide gras sont : a = 4.89Å, b = 4.51Å et $\gamma = 122.8°$; le surréseau a des dimensions commensurables avec un rapport 2×2 de cette maille.

- Finalement, les dimensions de la maille du réseau des acides gras en présence de $PbCl_2$ sont a = 4.52Å, b = 4.99Å et $\gamma = 121.9°$. Le surréseau inorganique est toujours commensurable avec le réseau organique mais ne présente pas de relation simple avec ce dernier mais la relation vectorielle $\mathbf{a_s} = 4 \times \mathbf{a} + 2 \times \mathbf{b}$ et $\mathbf{b_s} = -3 \times \mathbf{a} + 2 \times \mathbf{b}$.

La Fig. (2.6) représente un schéma de la relation entre la maille élémentaire du réseau des acides

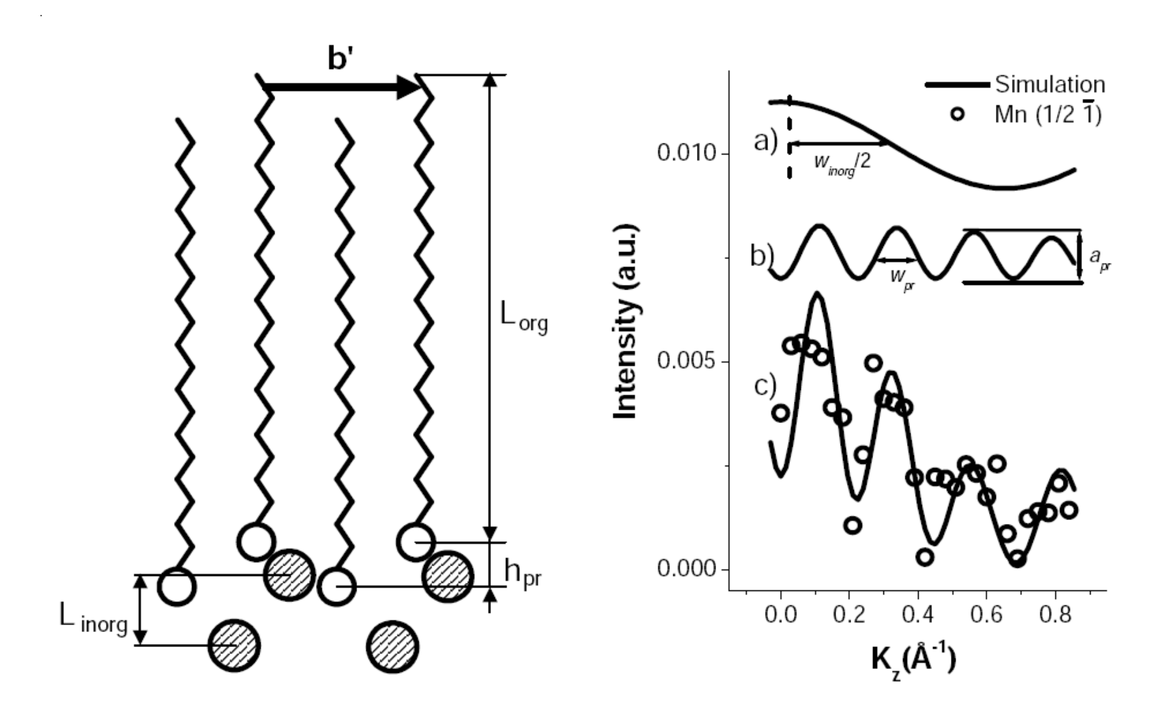


FIG. 2.7 – *Représentation des informations de structure sur le double réseau acide gras / cations divalents obtenues par Kmetko et al [3].*

gras et celle du surréseau inorganique.

Au-delà de la description des mailles, Kmetko et al. ont analysé les pics de diffraction obtenus pour obtenir des informations sur la structure de l'organisation des molécules d'acide gras avec le réseau de cations. S'ils ne concluent dans leur étude d'un film d'acide gras en présence de $PbCl_2$ qu'à l'existence d'une structure plus complexe que la seule présence des ions (les hypothèses sur ces complexes sont décrites dans la section 2.2.3), leur analyse des pics pour une monocouche sur une solution de $MnCl_2$ ou de $MgCl_2$ leur permet d'obtenir quelques informations sur la structure de ces films, en particulier l'existence d'un décalage vertical des molécules d'acide gras les unes par rapport aux autres d'une valeur $h_{pr} \approx 2.5\AA$ [Fig. (2.7)].

La raison pour laquelle les surstructures ont été observées uniquement sur des films en présence de Cd^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+} et Pb^{2+} reste encore un mystère, aucune relation simple ne semble expliquer ce phénomène. Par exemple, le Zn^{2+} ne forme pas de surréseau organisé alors qu'il possède une electronégativité très proche de celle du Cd^{2+} (1.6 pour le Zn et 1.7 pour le Cd) [38].

2.2.2 Seuil d'apparition des surstructures

Les auteurs précédents observent l'apparition de surstructures pour des concentrations en sel de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} mol.L^{-1} mais qu'en est-il lorsque la quantité d'ions est réduite ? Pour quelle quantité de sel peut-on voir apparaître des surstructures ? Des études effectuées au laboratoire se sont interessées à ces questions et ont accompli une suite d'expériences en faisant varier systématiquement le pH et la concentration en cations divalents [39].

Tout d'abord, on constate que l'utilisation des concentrations en mol.L^{-1} convient mal à une description d'un phénomène impliquant l'adsorption et la liaison d'ions avec une monocouche. En effet, le temps de diffusion des ions dans une cuve profonde avec une faible surface accessible sera être très différent de celui d'une cuve peu profonde avec une grande surface accessible. Pour essayer de pallier ce problème de dimensions, il a été nécessaire d'utiliser une autre unité de concentration permettant de comparer les résultats obtenus sur des cuves de Langmuir différentes. L'unité expérimentale adoptée est le *nombre d'ions par tête d'acide gras (ions/tête)*, obtenu par la relation suivante :

$$ions/tete = \frac{C_{\text{ions}} \times V_{\text{ions}}}{C_{AG} \times V_{AG}} \tag{2.16}$$

avec V_{ions} le volume (en L) versé dans la cuve de solution saline de concentration C_{ions} (en mol.L^{-1}) et V_{AG} le volume (en L) déposé en surface de la cuve de solution d'acide gras de concentration C_{AG} (en mol.L^{-1}).

Ensuite, une analyse préliminaire des isothermes des films nous permet d'obtenir facilement des informations sur la rigidité du film. Ainsi, la figure (2.8) présente un exemple d'isothermes obtenues sur un film d'acide béhénique (C_{22}) déposé sur une sous-phase contenant une concentration croissante en $CdCl_2$. On observe que pour des concentrations de 1.3 ions/tête (10^{-6} mol.L^{-1}) et 3.3 ions/tête (2.5.10^{-6} mol. L^{-1}) l'isotherme indique une condensation de plus en plus importante de la monocouche (décalage de la montée en pression de surface vers des aires moléculaires plus faibles). Si on augmente la concentration au-delà de 3.5 ions/tête, la courbe prend une allure chaotique, car le surréseau très rigide formé par les ions "piège" le capteur de pression qui devient incapable de donner une valeur correcte de la pression de surface. On en déduit donc que les surstructures apparaissent pour une concentration de 3.5 ions/tête. Cette valeur est appelée *seuil d'apparition immédiate des surstructures*.

Les différentes valeurs de seuils d'apparition immédiate des surstructures pour les sels de $CdCl_2$, $PbCl_2$, $MnCl_2$ et $MgCl_2$ aux trois pH utilisés dans cette thèse (à savoir pH5.5 de l'eau pure, pH7.5 obtenu par ajout de $NaHCO_3$ et pH10.5 obtenu par ajout de KOH) sont reportées dans le tableau (2.2). On remarquera que le pH joue un rôle très important sur la concentration en sel nécessaire à l'apparition des surstructures, et qu'un pH trop faible peut même empêcher la formation du surréseau,

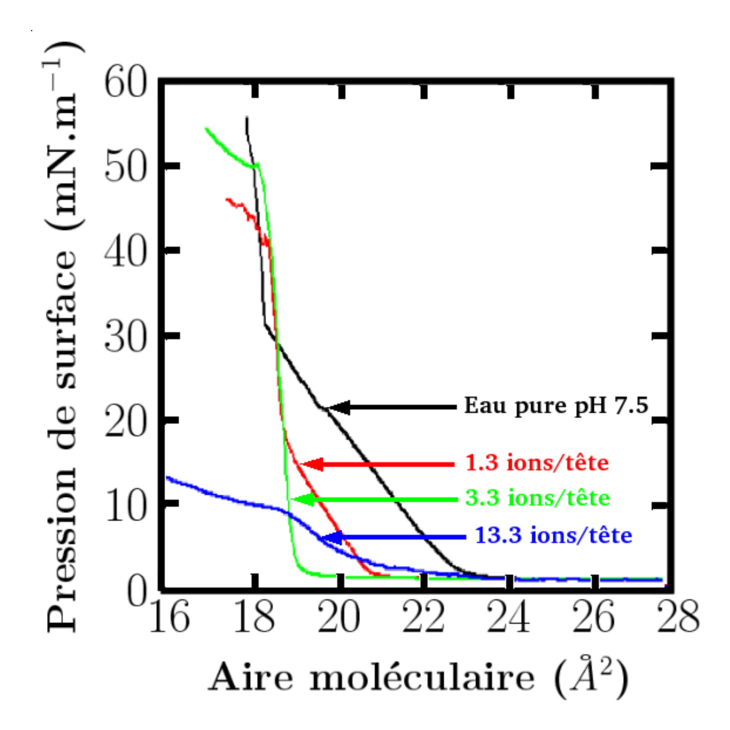


FIG. 2.8 – *Isothermes obtenus pour un film d'acide béhénique (C_{22}) à pH7.5 sur une solution de $CdCl_2$ à différentes concentrations.*

comme c'est le cas pour le Cd^{2+} et le Mn^{2+} [37, 3].

En présence des solutions tampon pour ajuster le pH, certains cations divalents forment des complexes en solution qui précipitent. Ainsi, le Pb^{2+} formant systématiquement des complexes précipitant à pH 7.5 et 10.5 et le Mn^{2+} formant un précipité marron à pH 10.5 n'ont pas été utilisé dans les expériences.

2.2.3 Hypothèses sur les complexes formés

Dès la première observation des surstructures par diffraction de rayons x sous incidence rasante [37, 2] les auteurs ont suggéré que les cations divalents étaient absorbés par la monocouche non comme des cations individuels mais comme des produits d'hydrolyse.

Boyanov et al. [40] ont étudié une monocouche d'acide hénéicosanoique (C_{21}) sur une sous-phase contenant 10^{-5}mol.L^{-1} de $PbCl_2$ à pH 6.5 et T=9°C à l'aide d'une technique de spectroscopie d'absorption de rayons x sous incidence rasante (GI-XAFS). Cette technique permet de connaître l'environnement local d'un élément en analysant les faibles variations périodiques dans les coefficients d'absorption aux alentours du seuil d'absorption de l'élément considéré. Les auteurs constatent que les atomes de Pb sont liés de façon covalente avec les molécules d'acide gras. De plus, ils déterminent

TAB. 2.2 – *Seuils nécéssaires pour une apparition immédiate des surstructures sur un film d'acide béhénique (C_{22}) pour différents types d'ions déterminés par des isothermes à différentes valeurs de pH et à T=20°C [39]. Les concentrations en mol.L^{-1} sont données pour la cuve Nima décrite dans dans la section 3.1.2.*

Nature de l'ion	pH	seuil (ions/tête)	seuil (mol.L^{-1})	force ionique (mol.L^{-1})
Cd^{2+}	5.5	pas de surstructures		
Cd^{2+}	7.5	3.5	2.66 10^{-6}	4.63 10^{-4}
Cd^{2+}	10.5	1.7	1.29 10^{-6}	2.73 10^{-4}
Pb^{2+}	5.5	59	4.48 10^{-5}	2.69 10^{-4}
Mn^{2+}	5.5	pas de surstructures		
Mn^{2+}	7.5	7	5.32 10^{-6}	4.71 10^{-4}
Mg^{2+}	5.5	11 230	8.53 10^{-3}	2.56 10^{-2}
Mg^{2+}	7.5	3 510	2.67 10^{-3}	8.46 10^{-3}
Mg^{2+}	10.5	1.4	1.06 10^{-6}	2.72 10^{-4}

un rapport de 0.9 ± 0.2 groupes carboxyles et 2.8 ± 0.9 autres atomes de Pb à proximité de chaque atome de Pb. La Fig. (2.9) présente une structure du complexe supposée à partir de ces résultats : trois atomes de Pb^{2+} constitueraient un triangle plan avec 3 OH^- pour former un complexe $[Pb_3(OH)_3]^{3+}$, chaque atome de Pb venant se placer au contact d'une tête carboxylique.

2.2.4 Autres structures

Seuls le Mn^{2+}, le Mg^{2+}, le Pb^{2+} et le Cd^{2+} forment un surréseau inorganique sous la monocouche d'acide gras. Cependant, les autres cations divalents ne sont pas sans influence sur les caractéristiques du film. Ainsi, on peut distinguer deux autres organisations des molécules induites par des cations divalents : la phase S et la phase X.

Phase S

Déposés à $\Pi = 0mN.m^{-1}$, le Co^{2+}, le Ba^{2+} et le Ni^{2+} ne produisent qu'une simple condensation de la monocouche équivalente à une compression normale. Ainsi, un film d'acide gras dans les conditions de température et de pression pour être en phase L_2 présentera une organisation de phase S en présence d'une quantité suffisante d'un de ces cations divalents (de 10^{-5} à 10^{-3} mol.L^{-1}) et pour un pH assez élevé [3]. La Fig. (2.10) présente les pics obtenus par diffraction de rayons x sous incidence

rasante lors de l'ajout de ces cations divalents dans la sous-phase. Les dimensions moyennes de la maille élémentaire à deux molécules de cette phase sont a′ = 5.00Å, b′ = 7.60Å et $\gamma' = 90°$.

Phase X

Au-delà d'une simple condensation du film, d'autres sels de cations divalents dilués dans la sous-phase (comme le $CaCl_2$, le $CuCl_2$ ou le $ZnCl_2$) vont modifier la structure de la monocouche [36, 4, 38, 3]. Cette phase uniquement obtenue en présence de ces cations divalents est appelée *phase X* [4].

On voit sur la Fig. (2.10) que les pics de diffraction obtenus pour une phase X formée par l'ajout de $CuCl_2$ dans la sous-phase sont différents de ceux obtenus pour une phase S : ils sont beaucoup plus écartés et sont indexés différemment : la maille élémentaire à deux molécules est par conséquent plus allongée avec des dimensions moyennes a′ = 4.30Å, b′ = 8.90Å et $\gamma' = 90°$.

Malgré cette modification dans la structure du réseau d'acides gras, aucun pic de surstructure n'est détecté, les ions au contact du film ne forment donc pas un réseau bidimensionnel rigide mais plus probablement une couche diffuse.

2.2.5 Modélisations existantes

Le modèle de Gouy-Chapman (section 2.1.2) permet de décrire l'influence des cations monovalents sur une monocouche. La confrontation du modèle avec les resultats expérimentaux démontre une certaine fiabilité, cependant les tentatives effectuées dans la littérature pour l'appliquer tel quel au cas de l'adsorption de cations divalents se sont révélées peu concluantes (voir la section 2.1.3 et la référence [30]).

Quelques modèles ont été développés à partir de l'équation de Poisson-Boltzmann [32, 41, 42] pour prendre en compte la présence dans le système de cations monovalents et de cations divalents. Bloch et al. [41] ont pris le parti d'utiliser le modèle de la bicouche diffuse en approximant les équations pour les appliquer au cas de l'effet des ions alcalins sur la monocouche. Leur modèle permet de constater que les ions monovalents forment des liaisons électrostatiques avec le film tandis que les ions divalents vont se condenser au voisinage de la surface. Un modèle plus récent est présenté dans la Ref. [32] pour prendre en compte la présence de cations monovalents A^+ et divalents D^{2+} dans la sous-phase. A partir de l'equation (2.4) et de la loi d'action de masse (2.9), il est possible d'obtenir une expression de la densité des charges σ une fois que la liaison entre la monocouche et les ions est établie en manipulant algébriquement l'equilibre des charges et des sites :

$$\sigma = \frac{e}{A_m} \frac{1 - K_{DL}[D^{2+}]_0}{[1 + K_{HL}[H^+]_0 + K_{AL}[A^+]_0 + K_{DL}[D^{2+}]_0]} \qquad (2.17)$$

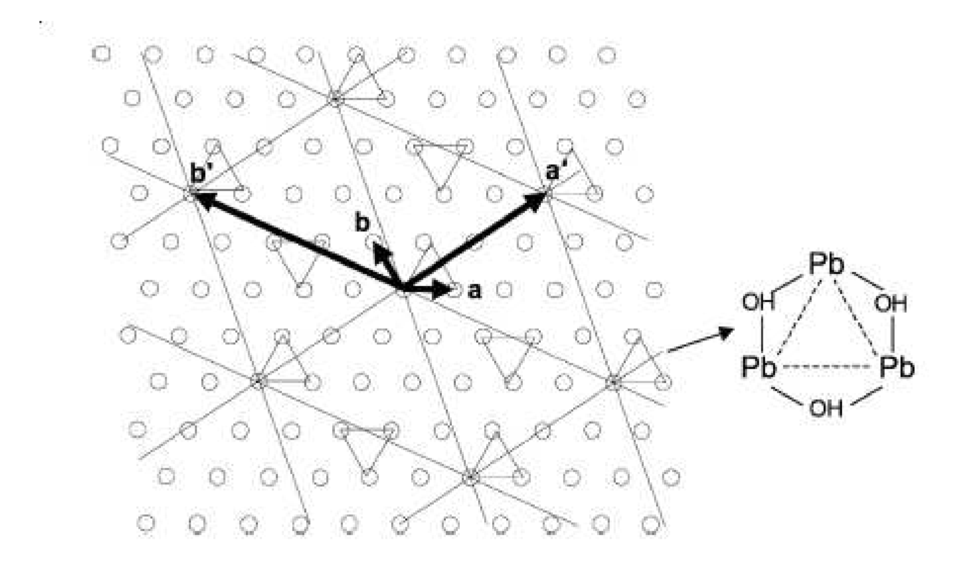


FIG. 2.9 – *Représentation schématique du complexe supposé formé par les cations* Pb^{2+} *adsorbé sur la monocouche d'acides gras [40]. Les ronds représentent les acides gras vus de dessus et les triangles les complexes de* $[\mathrm{Pb(0H)_3}]^{3+}$ *(dessiné sur la droite).*

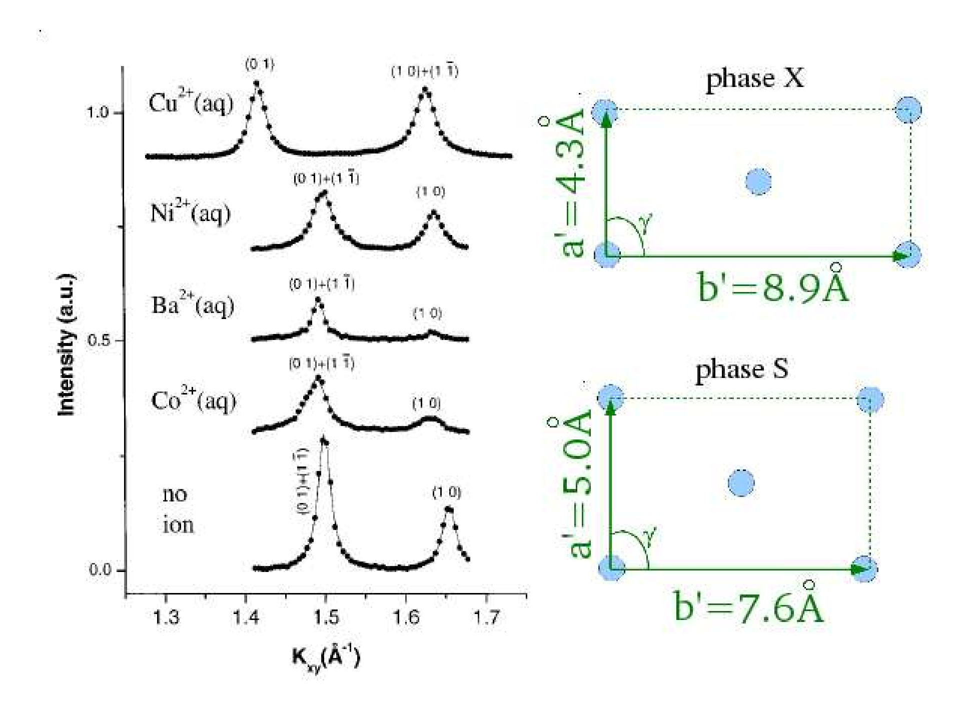


FIG. 2.10 – *A gauche, spectres de diffraction de rayons x sous incidence rasante obtenus pour différents types de cations monovalents. La phase S en l'absence d'ions dans la sous-phase est représentée pour comparaison [3]. A droite, représentation à l'échelle de la maille élémentaire de la phase S et de la phase X avec les dimensions décrites dans le texte.*

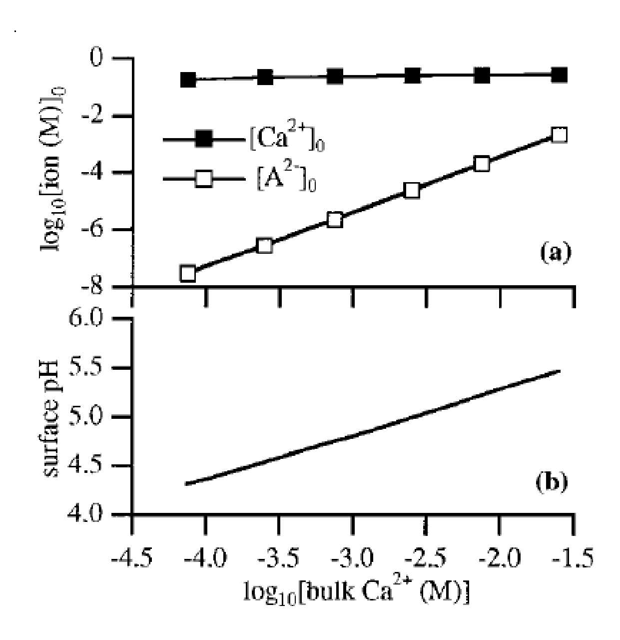


FIG. 2.11 – *Résultats obtenus par Lochhead et al. [32] en utilisant l'Eq. (2.17) pour une monocouche d'acide carboxylique (A_m=20 Å^2) sur une solution contenant des concentrations équimolaires de $CaCl_2$ et Na_2A à T=25° C et pH_v 6. A^{2-} représente l'anion divalent en solution. L'axe horizontal indique le logarithme de la concentration en volume $[Ca^{2+}]$ en mol.L^{-1}. En haut, la concentration au niveau de l'interface en $[Ca^{2+}]_0$ et $[A^{2-}]_0$ (z=0). En bas, le pH à l'interface.*

$[]_0$ indique la concentration au niveau de l'interface et les constantes d'association sont définies par $\{RCOOH\} = K_{HL}\{RCOO^-\}[H^+]_0$, $\{RCOOA\} = K_{AL}\{RCOO^-\}[A^+]_0$ et $\{RCOOD^+\} = K_{DL}\{RCOO^-\}[D^{2+}]_0$.

En combinant l'Eq. (2.17) avec l'equation de Grahame [Eq. (2.6)] et la loi d'action de masse [Eq. (2.9)] on définit un système d'equations permettant de déterminer les inconnues $\psi(0)$, σ, $[H^+]_0$, $[A^+]_0$ et $[D^{2+}]_0$.

La Fig. (2.11) indique les résultats obtenus par Lochhead et al. [32] pour la liaison du Ca^{2+} et de l'anion divalent en solution sur l'interface en fonction de la concentration de $CaCl_2$ en volume, avec une solution de Na_2A de même concentration (A correspondant à un anion divalent SO_4^{2-} ou $C_2O_4^-$). On constate que la concentration de Ca^{2+} au niveau de l'interface est constant tandis que la concentration en anions augmente. On remarque aussi une augmentation du pH de surface corrélée à la quantité de Ca^{2+} en volume alors que le pH en volume est fixe.

Si on essaie d'appliquer ce modèle pour l'adsorption des ions Mg^{2+} à pH 5.5 et 10.5, on obtient les résultats indiqués dans le tableau (2.3). Tout d'abord, le modèle indique une proportion de têtes ionisées plus importante en présence de Mg^{2+} qu'en présence d'ions monovalents seuls. Ainsi, à

Tab. 2.3 – *Paramètres obtenus par le modèle développé dans la Ref. [32] appliqué à la fixation de $MgCl_2$ pour T=20° C et A_m=22Å^2. Les constantes d'association utilisées sont $K_{Mg^{2+}}=10^{0.51}$ L.mol^{-1} et $K_{K^+}=10^{-0.41}$ L.mol^{-1} [43].*

Paramètre de surface	pH 5.5 C=2.55 10^{-3} mol.L^{-1}	pH 10.5 C=2 10^{-6} mol.L^{-1}
σ (C/m^2)	-0.027	-0.045
$\psi(0)$ (mV)	-55.5	-149.3
Γ_H	0.81	0.001
x (1-Γ_H)	0.19	0.999
Γ_{Mg}	0.075	0.436
Γ_K	0	0.064

pH 5.5, la fraction de têtes sous forme carboxylate est de x=0.19 contre x=0.003 en l'absence de Mg^{2+} ; à pH 10.5, le film est complètement ionisé en présence ou en l'absence de cations divalents. Il est possible que cette ionisation plus importante des têtes en présence de cations divalents joue un rôle dans la valeur du seuil de formation immédiate des surstructures (voir la section 2.2.2). On constate ensuite que la proportion de cations liés à la monocouche Γ_{Mg} est très petit à pH 5.5 (0.075) et très grand à pH 10.5 (0.436) ce qui entre en contradiction avec les observations expérimentales, pour lesquelles un surréseau inorganique est formé dans les deux cas.

Les hypothèses posées jusqu'à présent dans tous les modèles existants sont insuffisantes pour décrire les phénomènes de complexation et d'organisation d'un réseau d'ions à l'interface. En particulier, les propriétés individuelles des ions (taille de l'atome, electronégativité, etc.) sont ignorées. De plus, les constantes d'association utilisées sont extrapolées à partir des constantes obtenues en volume pour des acides carboxyliques solubles (acide formique, acide acétique et acide propanoïque principalement) [43].

Chapitre 3

Techniques expérimentales

3.1 Cuves de Langmuir, eau, solvants et poudres

3.1.1 Protocole expérimental

Notre système d'étude, composé d'un film très peu épais d'acides gras et d'ions en quantité très faible, est extrêmement sensible aux impuretés. Tout d'abord, nous avons utilisé de l'eau purifiée grâce à des dispositifs Millipore pour lui enlever toute trace d'ions et de substances organiques. Sa résistivité est alors de 18.2 MΩ.cm et sa tension superficielle de $72.8 mN.m^{-1}$ à 20°C.

Les fioles en verre sont nettoyées à l'acide sulfochromique avant chaque changement de contenu. Les acides gras sont des produits commerciaux de chez Sigma-Aldrich ou Fluka avec une pureté annoncée de l'ordre de 99.99%. La poudre d'acide gras est ensuite diluée dans du chloroforme pour analyse acheté là-aussi commercialement de façon à obtenir une concentration de $C = 1.14 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$ (soit $C = 389 mg.L^{-1}$).

Les poudres anhydres de chlorure de cations divalents sont aussi issues de Sigma-Aldrich avec une pureté annoncée de 99.999%. Nous avons d'abord préparé une solution mère en diluant simplement la poudre dans de l'eau ultrapure puis en l'agitant à l'aide d'un bain à ultrasons. Nous l'avons ensuite diluée en une solution fille de volume égal au volume de la cuve de Langmuir utilisé et de concentration voulue. Le pH des solutions a été ajusté par l'ajout de $20\mu L$ de KOH 50% pour 1L de solution à pH 10.5 et 10mL de solution de $NaHCO_3$ $C = 15.3 mg.L^{-1}$ pour 1L de solution à pH 7.5.

La cuve de Langmuir est nettoyée avant chaque nouvelle expérience en la frottant au dichlorométhane, en rinçant abondamment à l'eau ultrapure puis en la frottant à l'éthanol avant de rincer de nouveau abondamment à l'eau ultrapure. Lorsque la cuve n'a pas été utilisée depuis longtemps ou que nous avons eu un soupçon sur sa propreté, nous l'avons nettoyée à l'aide de Hellmanex (produit commercialisé par la société Hellma) puis abondamment rincée.

TAB. 3.1 – *Dimensions des cuves de Langmuir utilisées au cours de cette thèse.*

Origine de la cuve	profondeur (mm)	surface (en mm^2)	Volume (en mL)	compression
Isothermes	5	51800	305	2 barrières mobiles
BAM	11	32400	365	1 barrière mobile
LURE	14	70000	1000	1 barrière mobile
ESRF	4.5	77616	350	1 barrière mobile
DESY	5.6	45000	250	1 barrière mobile

3.1.2 Cuves de Langmuir utilisées

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé deux cuves de Langmuir au sein du laboratoire : une cuve commercialisée par Nima pour l'obtention d'isothermes et une cuve confectionnée pour le microscope à l'angle de Brewster. Nous avons de plus utilisé trois autres cuves lors de nos expériences de diffraction des rayons x sous incidence rasante (au LURE à Orsay, à l'ESRF à Grenoble et au DESY à Hambourg). Les dimensions de ces cuves sont décrites dans le tableau (3.1).

3.2 Microscope à l'angle de Brewster

La microscopie à l'angle de Brewster est une technique de microscopie optique récente (le premier microscope a été conçu en 1991) permettant de visualiser directement un film de molécules amphiphiles à l'échelle du micromètre.

3.2.1 Principe

Le principe de cette méthode est basé sur les propriétés de réflexion de la lumière polarisée sur une interface. Si on envoie un faisceau de lumière polarisée parallèlement au plan d'incidence sur une interface transparente parfaite (c'est-à-dire plane et infiniment mince) séparant deux milieux transparents d'indice n_1 et n_2, le faisceau sera entièrement transmis pour un angle d'incidence égal à l'angle de Brewster (du nom du physicien anglais sir David Brewster qui étudia ce phénomène au début du 19eme siècle).

L'angle de Brewster tel que défini par la Fig. (3.1) est calculé par l'Eq. (3.1) :

$$\theta_B = arctan\left(\frac{n_1}{n_2}\right) \tag{3.1}$$

Pour l'interface air-eau, $\theta_B = 53°$.

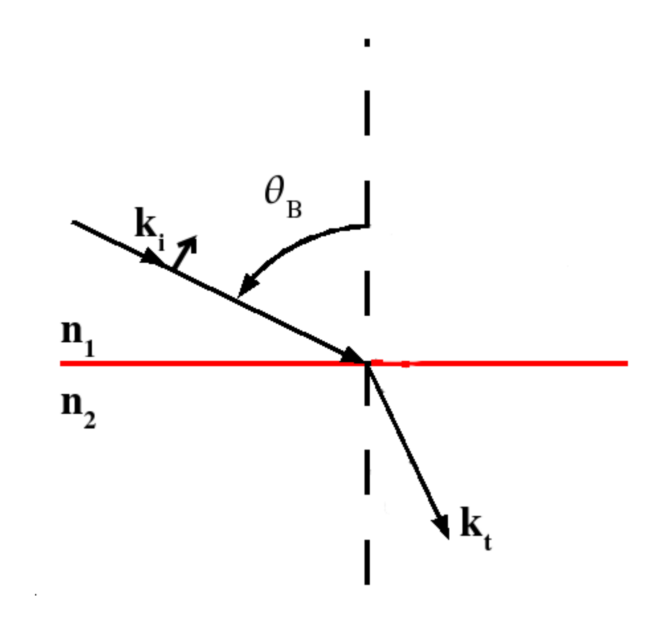


FIG. 3.1 – *Géométrie de l'expérience de microscopie à l'angle de Brewster.*

Si on envoie le faisceau polarisé sur une interface recouverte d'un film de Langmuir, un rayon sera réfléchi avec une faible intensité. Cette intensité est fortement dépendante des propriétés de l'interface, en particulier de son épaisseur, de son indice de réfraction et de son anisotropie optique. Cette dernière propriété n'est visible qu'à l'aide d'un analyseur placé sur le trajet du faisceau réfléchi.

La Fig. (3.2)a présente une image obtenue sans analyseur d'un film d'acide béhénique (C_{22}) à la surface de l'eau pour $\Pi = 0$mN.m^{-1}. L'indice de réfraction de la monocouche est plus grand que celui de l'eau en raison de la présence de longues chaînes hydrocarbonées [44, 45]. On remarque ainsi immédiatement la présence de la monocouche par un contraste important avec les zones de phase gaz (présentant peu de molécules) pour lesquelles l'intensité réfléchie est beaucoup plus faible - et qui apparaissent donc sombres sur l'image - et des zones brillantes de phase dense. Sur la Fig. (3.2)b obtenue pour une forte compression du film, on constate la présence de points très lumineux indiquant des inhomogénéités d'épaisseur provoquées par de petites zones dans lesquelles les molécules forment des multicouches (collapse).

Si on place à présent un analyseur sur le trajet du faisceau réfléchi, il est possible d'obtenir de nouvelles informations. En effet, certaines phases formées par la monocouche d'acide gras sont optiquement anisotropes, c'est-à-dire que l'indice de réfraction n'est pas le même dans toutes les directions. Cette anisotropie optique peut être observée lorsque les molécules sont inclinées par rapport à la normale à la surface de l'eau (angle $\theta \neq 0°$) ou bien, lorsqu'elles sont verticales, en raison de l'anisotropie du réseau bidimensionnel.

- Lorsque l'angle d'inclinaison $\theta \neq 0°$, l'indice optique de la couche est différent parallèlement et

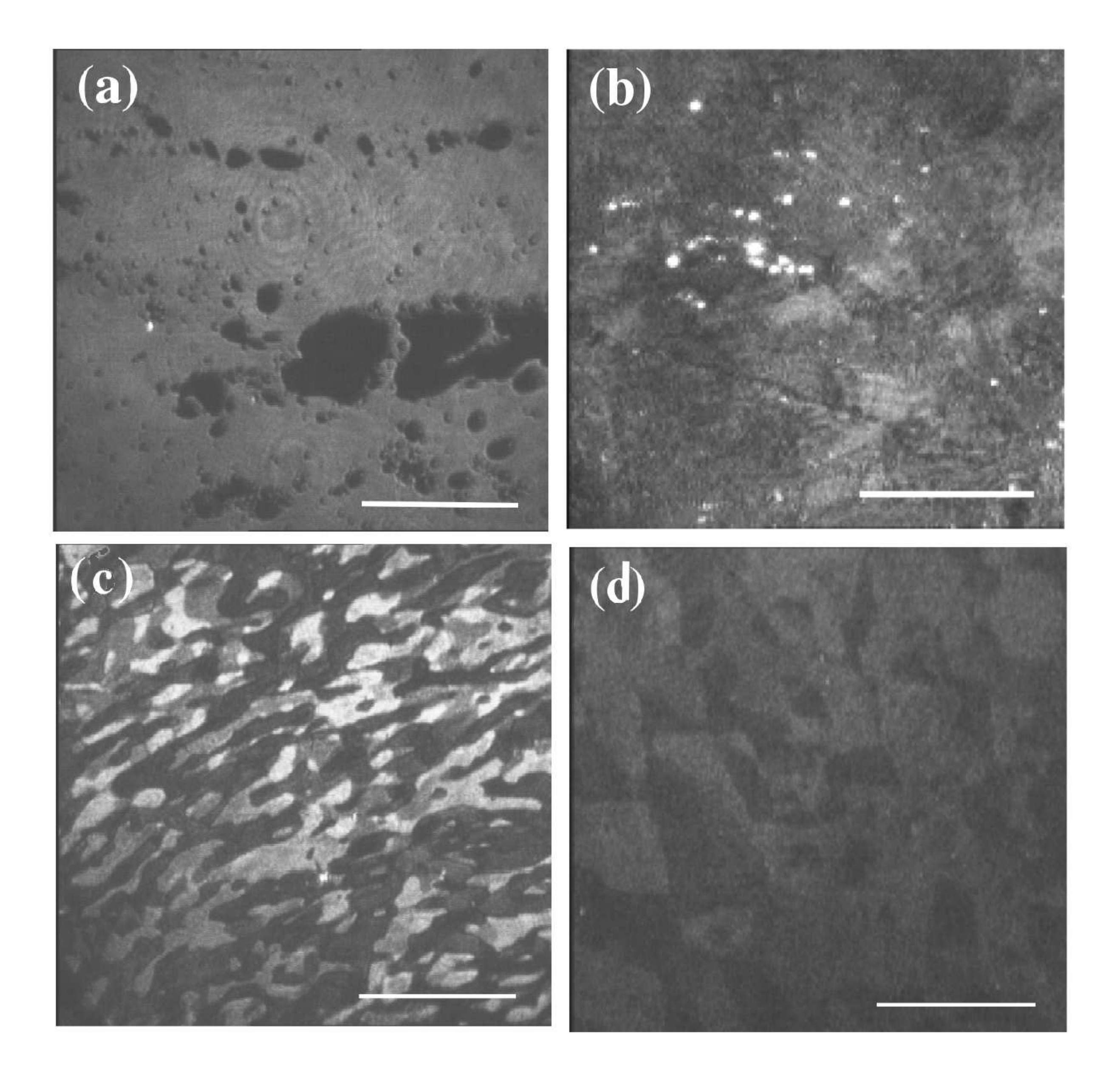


FIG. 3.2 – *Images obtenues à l'aide d'un microscope à l'angle de Brewster sans analyseur (a) et (b) et muni d'un analyseur (c) et (d). La barre blanche représente 200 µm. (a) Film d'acide béhénique à* $\Pi = 0\text{mN.m}^{-1}$ *; les zones noires sont des domaines de phase gaz contenant très peu de molécules. (b) Film d'acide béhénique présentant des zones de collapse (points lumineux) dans lesquelles les molécules forment des multicouches. (c) Film d'acide béhénique en phase* L_2 *: les domaines de niveaux de gris différents bien contrastés indiquent la présence d'une forte anisotropie - ici liée à l'inclinaison des molécules. (d) Film d'acide béhénique en phase S : on voit de légères variations de niveaux de gris indiquant une faible anisotropie optique liée à l'organisation compact des chaînes des acides gras.*

perpendiculairement à la chaîne hydrocarbonée. L'intensité réfléchie à l'angle de Brewster pour une direction donnée de l'analyseur dépend alors principalement de la valeur de l'angle d'inclinaison θ et de l'angle azimuthal ϕ tel que définis sur la Fig. (3.3). La Fig. (3.2)c présente l'image, obtenue en présence d'un analyseur, d'un film avec des molécules inclinées par rapport à la verticale (phase L_2). On observe des niveaux de gris différents très contrastés indiquant une anisotropie optique forte. L'angle d'inclinaison θ étant toujours identique pour l'ensemble des molécules du film, seul l'angle ϕ des molécules peut varier d'un endroit à un autre sur un même film ; aussi les domaines correspondent-ils chacun à une orientation particulière de ϕ. La plage de réglage de l'analyseur (au voisinage de la position croisée avec le polariseur) dans laquelle le contraste est le plus important est de l'ordre de 20°.

- Comme nous l'avons vu dans la section 1.2.2, la plupart des phases formées par les acides gras possèdent un ou plusieurs axes cristallins. L'indice optique du film prend alors des valeurs différentes suivant ces axes et suivant la verticale. Cette anisotropie liée à la présence d'un réseau bidimensionnel non isotrope n'est cependant que faiblement intense et n'est visible qu'en l'absence d'anisotropie liée à l'inclinaison des molécules. On ne peut donc la voir que lorsque les molécules sont verticales à la surface de l'eau ($\theta = 0$). Dans ce cas, la plage de réglage de l'analyseur est plus restreinte, de l'ordre de 5 à 6°. La Fig. (3.2)d présente l'image d'une phase S : on observe là-encore des domaines de niveaux de gris différents mais très peu contrastés. La taille de ces domaines est généralement typique de la taille des cristallites.

Finalement, le microscope à l'angle de Brewster est tout particulièrement efficace pour observer les transitions de phase : une transition du premier ordre se traduira par une coexistence de deux phases de textures différentes, tandis qu'on observera une transition du second ordre si le film dans son ensemble change d'aspect de façon continue.

3.2.2 Appareillage

Nous avons utilisé pour cette thèse un microscope conçu par J. Meunier et S. Hénon [44, 46, 47] et développé au Laboratoire de Physique Statistique à l'Ecole Normale Supérieure. Le microscope que nous avons utilisé présente de nombreux avantages en comparaison de ceux que l'on peut trouver généralement dans le commerce, le plus déterminant étant sans doute son excellente résolution qui nous a permis d'obtenir de très belles images, en particulier de films présentant une anisotropie optique faible liée au réseau moléculaire.

La Fig. (3.4) présente le microscope que nous avons utilisé : un faisceau laser polarisé de lumière verte ($\lambda = 546nm$) délivré par un laser solide est incident suivant l'angle de Brewster sur l'interface

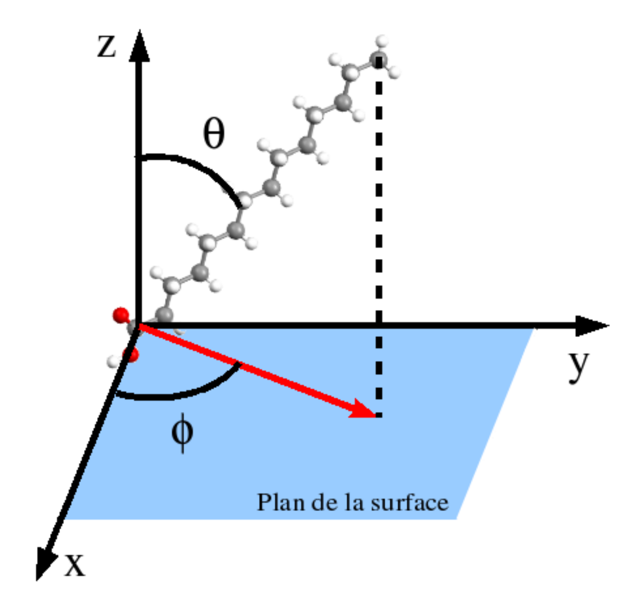


FIG. 3.3 – *Définition de l'angle de tilt θ et de la projection ϕ de la molécule dans le plan de la surface de l'eau.*

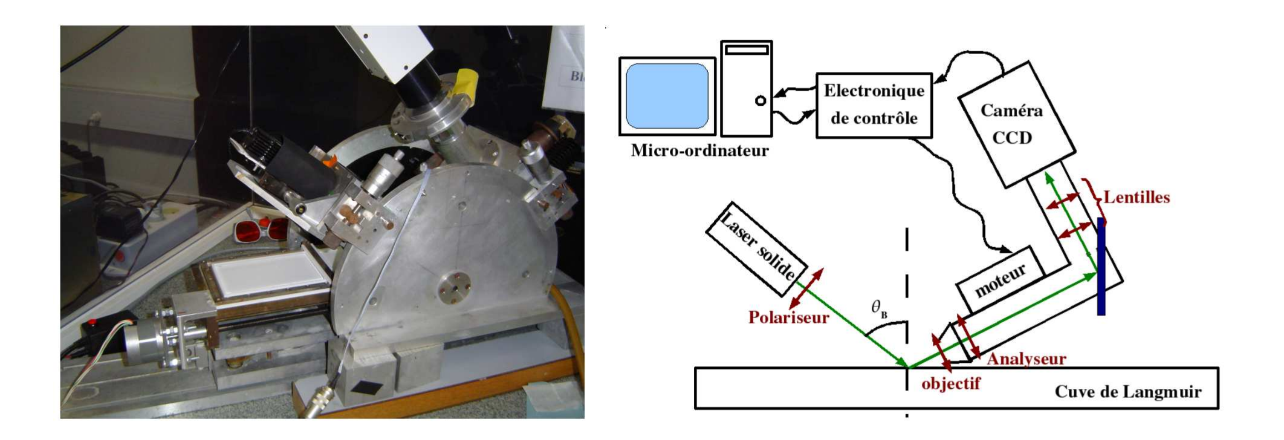


FIG. 3.4 – *A gauche une photographie du microscope à l'angle de Brewster que nous avons utilisé pour obtenir les images de cette thèse. A droite, une représentation schématique des différents éléments constituant ce microscope (avec θ_B l'angle de Brewster).*

de la cuve de Langmuir. Le faisceau réfléchi est reçu par un objectif et transmis à travers une série de lentilles à une caméra CCD elle-même connectée à une carte d'acquisition informatique permettant de visualiser et d'enregistrer l'image. Pour visualiser l'anisotropie optique des monocouches étudiées, nous avons placé un analyseur sur le trajet du faisceau réfléchi.

L'axe de l'objectif n'étant pas normal à la surface, la mise au point n'est effectuée que sur une bande étroite limitée par la profondeur de champ de l'objectif. Pour obtenir une image intégralement nette, il faut balayer bande par bande la surface en déplaçant l'objectif le long de son axe. Nous avons pu effectuer ce balayage en utilisant un moteur pas à pas piloté par le logiciel via une carte d'interfaçage. Ce processus présente cependant une contrainte importante : l'acquisition d'une image complète prend environ trois secondes durant lesquelles toute perturbation de la surface sera répercutée sur la photographie finale. L'inclinaison de l'axe de l'objectif provoque aussi une déformation géométrique de l'image qui peut être corrigée simplement par un logiciel de retouche photo.

L'image finalement obtenue par notre microscope puis modifiée pour pallier l'inclinaison de l'objectif a une taille de $614\mu m \times 597\mu m$, résolue à $1.5\mu m$. L'acquisition informatique, quant à elle, a une qualité de 512×512 pixels. Il est nécessaire de vérifier la propreté de l'optique et du capteur de la caméra afin d'éviter les franges d'interférence et les points sombres sur l'image.

Le logiciel d'acquisition des images et de pilotage du microscope a été développé au sein du Laboratoire de Physicochimie des Polymères et Interfaces à l'Université de Cergy-Pontoise.

A moins d'une indication contraire dans le texte des images, l'observation des films a été effectuée avec l'ajout d'un analyseur sur le trajet du faisceau réfléchi.

3.3 Diffraction de rayons x sous incidence rasante

La diffraction des rayons x sous incidence rasante a été développée à la fin des années 1980 grâce à l'utilisation des rayons x intenses délivrés par les synchrotrons. Cette technique a permis de faire un grand pas dans l'étude des monocouches organisées par l'apport d'informations sur l'organisation et la structure des molécules à l'interface à l'échelle moléculaire voire submoléculaire (voir le chapitre 4 et la référence [48]).

3.3.1 Principe

L'intégralité de la théorie sous-jacente à la méthode de diffraction des rayons x sous incidence rasante est détaillée dans l'article exhaustif de J. Daillant et M. Alba [49]. Nous ne reprendrons ici que les éléments nécessaires à une bonne compréhension de cette technique et des informations

qu'elle procure.

Angle critique de réflexion totale

L'indice optique des rayons x est légèrement inférieure à 1 et noté $n = 1 - \delta - i\beta$. Les coefficients δ et β sont liés à la densité électronique ρ_e et au coefficient d'absorption linéaire μ du milieu. Lorsque l'énergie des photons est élevée, on peut calculer δ et β par :

$$\delta = \frac{\lambda^2 r_e \rho_e}{2\pi} \tag{3.2}$$

$$\beta = \frac{\mu\lambda}{4\pi} \tag{3.3}$$

avec λ la longueur d'onde des rayons x et r_e le rayon classique de l'electron (les valeurs des constantes sont données dans l'annexe A).

Si le faisceau de rayons x frappe une interface entre deux milieux transparents, l'un d'indice $n_1 = 1$ et l'autre plus dense d'indice $n_2 = 1 - \delta$, il existe un angle d'incidence critique θ_c en dessous duquel il est totalement réfléchi. Cet angle est donné par :

$$\cos\theta_c = 1 - \delta \tag{3.4}$$

Si l'angle d'incidence θ_i du faisceau est inférieur à cet angle critique θ_c, la réflexion est totale et seule une onde évanescente va se propager à l'interface. La profondeur de pénétration de cette onde evanescente peut être calculée par :

$$\xi = \frac{\lambda}{4\pi} \frac{1}{\sqrt{\cos^2(\theta_i) - (1 - \delta - i\beta)^2}} \tag{3.5}$$

A l'interface entre l'eau et l'air avec une énergie incidente de 8 keV ($\lambda = 0.16$ nm) on obtient $\delta = 3.85 \times 10^{-6}$ soit un angle critique $\theta_c = 2.77$ mrad. Pour un angle d'incidence $\theta_i = 2.35$ mrad ($\theta_i = 0.85\theta_c$) la longueur de pénétration sera de $\xi = 4.6$nm.

Section efficace de diffusion

La section efficace de diffusion différentielle $d\sigma/d\Omega$ est définie par l'intensité diffractée par unité d'angle solide dans la direction $\mathbf{k}_{sc}$ pour une unité de flux incident dans la direction $\mathbf{k}_{in}$ (voir la géométrie du système Fig. (3.6)).

Si on considère uniquement la diffusion élastique des rayons x (diffusion de Thompson), la diffusion est beaucoup plus efficace sur les électrons que sur les noyaux atomiques. Le matériau est donc caractérisé par la densité electronique de sa maille élémentaire $\rho(\mathrm{r})$. Si on se place ensuite dans l'approximation de Born (ou approximation cinématique) qui néglige les effets de diffusion multiple,

les ondes diffractées par deux electrons à une distance r l'un de l'autre seront identiques à l'exception d'un facteur de phase $e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}}$ avec $\mathbf{q} = \mathbf{k_{sc}} - \mathbf{k_{in}}$ le vecteur d'onde de transfert [Fig. (3.6)].

La section efficace de diffusion peut alors s'écrire :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 \left| \int \rho(r) e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}} dr \right|^2, \tag{3.6}$$

l'intégrale $F(\mathbf{q}) = \int \rho(r) e^{i\mathbf{q}.\mathbf{r}} dr$ définit la structure et la composition atomique de la maille élémentaire ; r_e désigne le rayon classique de l'electron (voir l'annexe A pour les valeurs des constantes).

Si on se place à présent dans les conditions de réflexion totale ($\theta_{\text{in}} < \theta_{\text{sc}}$), l'approximation de Born n'est plus suffisante pour décrire le système. En effet, la section efficace de diffusion est grande dans la région de réflexion totale et il est impossible de négliger les phénomènes de diffraction multiple. Il est cependant possible d'utiliser d'autres approximations, une variante de la DWBA (Distorded-Wave Born Approximation) qui décrit le champ électromagnétique au niveau de la surface en prenant uniquement en compte la réfraction à l'interface eau-air.

Dans cette approximation, la section efficace de diffusion d'une surface idéale (parfaitement plane et homogène) sera :

$$d\sigma/d\Omega_{\text{ref}} = 4\pi^2 r_e^2 \left|t(\theta_{in})\right|^2 \left|t(\theta_{sc})\right|^2 (\hat{\mathbf{e}}_{\text{in}}.\hat{\mathbf{e}}_{\text{sc}})^2 \times \frac{A}{q_z^2} \times \rho_{\text{sub}}^2 \times \delta(\mathbf{q_{xy}}), \tag{3.7}$$

avec A l'aire illuminée, q_{xy} et q_z les composantes respectivement dans le plan horizontal et sur l'axe vertical du vecteur d'onde de transfert, ρ_{sub} la densité électronique de la sous-phase, $t(\theta_{\text{in}})$ et $t(\theta_{\text{sc}})$ sont les coefficients de transmission de Fresnel entre l'air et l'eau pour les angles θ_{in} et θ_{sc} et $(\hat{\mathbf{e}}_{\text{in}}.\hat{\mathbf{e}}_{\text{sc}})^2$ est le facteur de polarisation : $\hat{\mathbf{e}}_{\text{in}}$ représente le vecteur de polarisation du faisceau incident et $\hat{\mathbf{e}}_{\text{sc}}$ celui du faisceau diffracté.

Nous nous intéressons à la diffraction des rayons x sur une couche mince non idéale. Le réseau moléculaire à deux dimensions peut être obtenu par la répétition d'une maille élémentaire (en effectuant une translation suivant les deux vecteurs principaux du cristal $\mathbf{a}$ et $\mathbf{b}$), on peut définir un facteur de sommation de réseau de la forme :

$$S(\mathbf{q}) = \sum_{j_1=1}^{N_1} \sum_{j_2=1}^{N_2} \exp(i(\mathbf{q}.\mathbf{a})j_1 + i(\mathbf{q}.\mathbf{b})j_2) \tag{3.8}$$

avec N_1 le nombre de répétitions cohérentes le long de $\mathbf{a}$ et N_2 le nombre de répétitions cohérentes le long de $\mathbf{b}$.

Si on effectue la somme de l'Eq. (3.8) et qu'on effectue l'intégration de l'Eq. (3.6) limité à la maille élémentaire, on obtient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 \left|t(\theta_{in})\right|^2 \left|t(\theta_{sc})\right|^2 (\hat{\mathbf{e}}_{\text{in}}.\hat{\mathbf{e}}_{\text{sc}})^2 \left|F(\mathbf{q})\right|^2 \times \frac{\sin^2(N_1\mathbf{q}.\mathbf{a}/2)}{\sin^2(\mathbf{q}.\mathbf{a}/2)} \frac{\sin^2(N_2\mathbf{q}.\mathbf{b}/2)}{\sin^2(\mathbf{q}.\mathbf{b}/2)}, \tag{3.9}$$

N_1 et N_2 étant limités par l'aire illuminée A.

Pour calculer l'intensité obtenue expérimentalement, il suffit d'intégrer l'Eq. (3.9) sur l'angle solide du détecteur. Si la largeur du pic n'est pas limitée par la résolution expérimentale, il ne s'agit que d'une multiplication par l'angle solide $\Delta\Omega$ du détecteur.

Réseau réciproque et tiges de Bragg

L'Eq. (3.9) est fortement piquée dans les directions de diffusion vérifiant :

$$\begin{aligned} \mathbf{q}.\mathbf{a} &= 2\pi h \\ \mathbf{q}.\mathbf{b} &= 2\pi k \end{aligned} \tag{3.10}$$

avec h et k des nombres entiers relatifs appelés *indices de Miller*.

On peut trouver simplement les solutions du système (3.10) en utilisant le réseau réciproque défini par les deux vecteurs réciproques $\mathbf{a}^*$ et $\mathbf{b}^*$ suivant :

$$\begin{gathered} \mathbf{a}^*.\mathbf{a} = 2\pi \quad \mathbf{b}^*.\mathbf{b} = 2\pi \\ \mathbf{a}^*.\mathbf{b} = 0 \quad \mathbf{b}^*.\mathbf{a} = 0; \end{gathered} \tag{3.11}$$

on obtient alors :

$$q_{xy}^{[hk]} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^*. \tag{3.12}$$

On remarque immédiatement que ces solutions sont indépendantes de la composante verticale q_z du vecteur d'onde, et donc que la condition de diffraction porte uniquement sur sa composante q_{xy} parallèle à l'interface. La figure de diffraction obtenue sera composée de tiges verticales, appelées *tiges de Bragg* (et non de points comme pour un réseau à trois dimensions) [3.5].

3.3.2 Informations recueillies

Position et indexation des pics

La maille élémentaire d'un réseau d'acides gras est définie par deux vecteurs : **a'**, **b'** et un angle γ' entre ces deux vecteurs. Ces vecteurs sont liés aux vecteurs de base du réseau réciproque par les relations (3.11). Si on se place dans une base orthonormée (**x,y**) dans le plan de l'interface avec pour origine l'une des molécules du réseau, on peut obtenir les coordonnées suivantes pour les vecteurs du réseau réciproque :

$$a_x^* = \frac{2\pi}{a'}; a_y^* = -\frac{2\pi}{a'} \coth\gamma'; b_x'^* = 0; b_y'^* = \frac{2\pi}{b'} \times \frac{1}{\sin\gamma'} \tag{3.13}$$

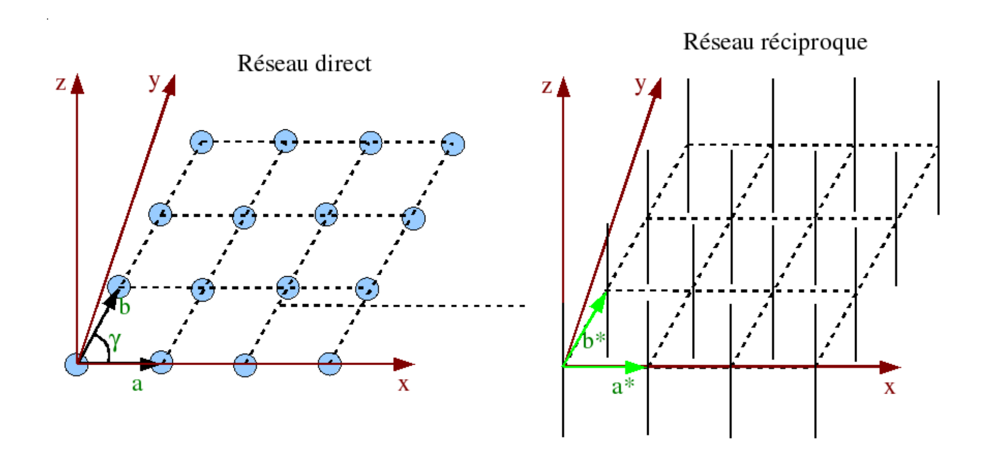


FIG. 3.5 – *Représentation schématique d'un cristal 2D plan et de son réseau réciproque de tiges de Bragg.*

De l'Eq. (3.12), on déduit :

$$\begin{aligned}
\mathbf{q}_{\mathbf{xy}}^{[\mathbf{hk}]} &= h.\mathbf{a}^* + k.\mathbf{b}^* \\
&= h\left(\frac{2\pi}{a'}\right).\mathbf{x} - h\left(\frac{2\pi}{a'}\right)\left(\frac{\cos\gamma'}{\sin\gamma'}\right).\mathbf{y} + k\left(\frac{2\pi}{b'}\right)\left(\frac{1}{\sin\gamma'}\right).\mathbf{y} \\
&= \frac{2\pi}{a'b'\sin\gamma'}[hb'\sin\gamma'\mathbf{x} + (ka' - hb'\cos\gamma')\mathbf{y}]
\end{aligned} \tag{3.14}$$

Les valeurs de la norme de la composante dans le plan du vecteur d'onde q_{xy} pour lesquels on va déterminer la position du pic de diffraction sont donc données par :

$$q_{xy}^{[hk]} = \frac{2\pi}{a'b'\sin\gamma'}\sqrt{(hb'\sin\gamma')^2 + (ka'\cos\gamma')^2} \tag{3.15}$$

A partir de la formule (3.15) il est possible de déterminer la position en q_{xy} des pics de diffraction d'indice (hk) à partir des paramètres de la maille élémentaire.

Dimensions de la maille élémentaire

Les dimensions de la maille élémentaire du réseau sont généralement les premières informations que l'on cherche à obtenir. Ces paramètres peuvent être obtenus à partir de la valeur de la composante dans le plan du vecteur d'onde des pics de diffraction. Cette maille élémentaire peut être décrite de deux façons : soit elle ne contient qu'une seule molécule, soit elle en contient deux [Fig. (3.7)]. Le choix de la maille élémentaire aura une influence sur l'indexation des pics de diffraction, comme on peut le voir à l'aide de la formule (3.15).

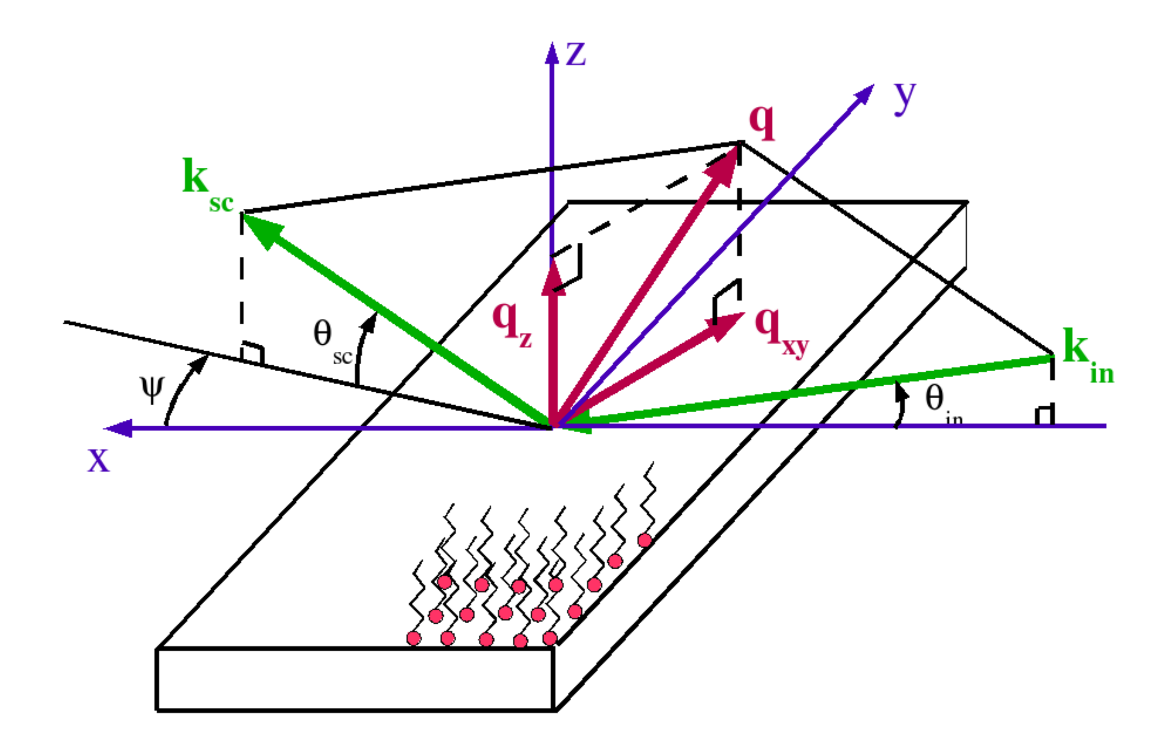


FIG. 3.6 – *Géométrie de l'expérience. Le vecteur d'onde incident* $\mathbf{k_{in}}$ *présente un angle d'incidence rasante* θ_{in} *avec la surface de l'eau, tandis que la direction de diffraction est définie par l'angle* $\mathbf{k_{sc}}$. *Le vecteur d'onde* $\mathbf{q} = \mathbf{k_{sc}} - \mathbf{k_{in}}$ *est décomposé en une composante dans le plan* $\mathbf{q_{xy}}$ *et en une composante verticale* $\mathbf{q_z}$.

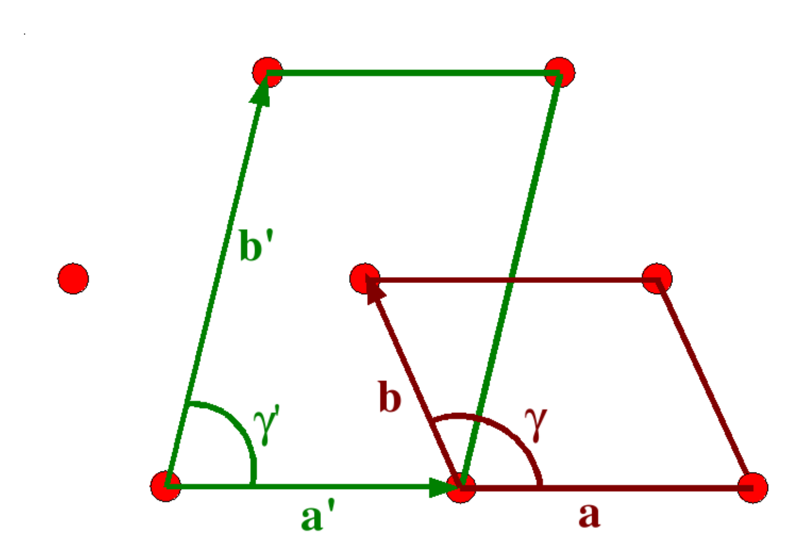


FIG. 3.7 – *Représentation des deux types de maille et de leurs dimensions. Les paramètres a, b et* γ *définissent une maille à une seule molécule tandis que les paramètres a', b' et* γ*' définissent une maille à deux molécules.*

Nous avons vu dans la section 1.2.2 que certaines phases des acides gras présentaient une organisation dans laquelle les molécules n'avaient pas toutes la même orientation α des chaînes hydrocarbonées (les organisations herringbone et pseudo-herringbone). Cette organisation ne peut être prise en compte qu'en décrivant une maille élémentaire à deux molécules. Les pics du premier ordre seront alors indéxés (11), $(1\bar{1})$ et (02) et il sera possible de calculer les dimensions de la maille grâce aux formules (3.16). Pour des raisons de simplicité de lecture, les valeurs $q_{xy}^{[hk]}$ sont simplement notées q_{hk}.

$$\begin{aligned}
\cos\gamma' &= \frac{q_{1\bar{1}}^2 - q_{11}^2}{q_{02} \times \sqrt{2(q_{1\bar{1}}^2 + 2q_{11}^2 + q_{02}^2}} \\
b' &= \frac{4\pi}{\sin\gamma' \times q_{02}} \\
a' &= \frac{4\pi}{\sin\gamma' \times \sqrt{2q_{1\bar{1}}^2 + 2q_{11}^2 - q_{02}^2}}
\end{aligned} \tag{3.16}$$

Nous avons utilisé les paramètres de la maille à deux molécules pour décrire notre système. Cependant, il est parfois intéressant de connaître les paramètres de la maille à une molécule, par exemple pour comparer ses valeurs avec les articles de la littérature. Les pics du premier ordre seront alors indexés (01), (10) et $(1\bar{1})$ et les dimensions de la maille obtenus par :

$$\begin{aligned}
a &= \frac{2\pi}{q_{10}\sin\gamma} \\
b &= \frac{2\pi}{a_{01}\sin\gamma} \\
\cos\gamma &= \frac{q_{1\bar{1}}^2 - q_{10}^2 - q_{01}^2}{2q_{10} \times q_{01}}
\end{aligned} \tag{3.17}$$

Le détail du calcul des paramètres de maille est donné dans l'annexe C.

Direction et angle d'inclinaison des molécules

L'inclinaison des molécules à la surface de l'eau peut être décrite par deux composantes : l'angle d'inclinaison θ a déjà été évoqué dans la section 1.1.2 et est défini par l'angle que fait la molécule par rapport à l'axe vertical z ; la direction d'inclinaison est la projection de l'axe $\mathbf{n}$ de la molécule sur le plan (xy). Le vecteur $\mathbf{n_{xy}}$ ainsi obtenu décrit un angle ϕ dans le plan (xy) comme indiqué sur la Fig. (3.8). Les angles ϕ et θ peuvent être calculés à partir des composantes verticales q_z des vecteurs d'onde des pics du premier ordre.

Dans le cas général, ces deux angles sont obtenus par les formules suivantes :

$$\cot\phi = \frac{1}{\sin\gamma'}\left(\frac{q_z^{[11]} + q_z^{[1\bar{1}]}}{q_z^{[02]}}\frac{a'}{b'} + \cos\gamma'\right) \tag{3.18}$$

$$\tan\theta = -\frac{a'\sin\gamma'}{4\pi}\frac{q_z^{[11]} + q_z^{[1\bar{1}]}}{\cos\phi\sin\gamma' - \sin\phi\cos\gamma'} \tag{3.19}$$

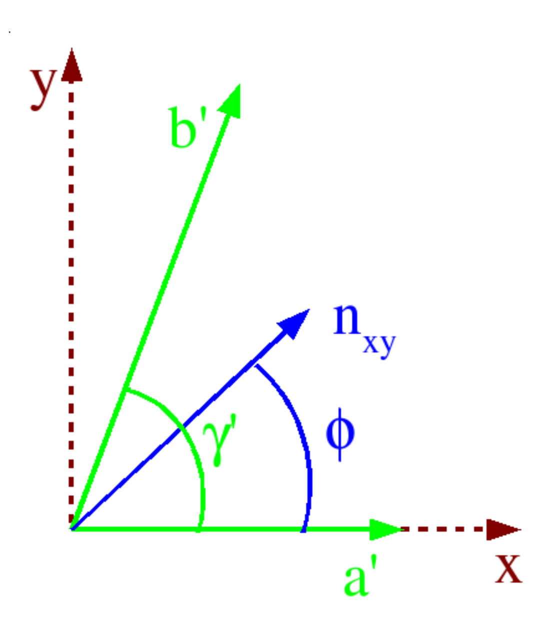


Fig. 3.8 – *Visualisation de la maille élémentaire dans le repère (xy) avec ka projection n_{xy} de la direction d'inclinaison de la molécule et l'angle ϕ.*

avec la formule (3.19), l'angle θ aura une valeur négative due à l'orientation choisie de l'angle entre l'axe z et le vecteur **n** sur la Fig. (3.8).

Si la molécule est inclinée vers un premier voisin (inclinaison NN) et donc que la direction ϕ d'inclinaison est $\phi = 0°$, le calcul de l'angle d'inclinaison se simplifie en :

$$\tan\theta = -\frac{a'}{4\pi}\frac{q_z^{[11]} + q_z^{[1\bar{1}]}}{sin\gamma'} \tag{3.20}$$

Dans le cas où la molécule est inclinée vers un second voisin (inclinaison NNN), et donc $\phi = \gamma'$, l'angle d'inclinaison θ vaudra :

$$\tan\theta = -\frac{a'\sin\gamma'}{4\pi}(q_z^{[11]} + q_z^{[1\bar{1}]}) \tag{3.21}$$

3.3.3 Appareillages

Au cours de cette étude, nous avons utilisé les lignes de lumières D41 de l'anneau D.C.I. (Dispositif de Collisions sous Igloo) au LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) à Orsay, ID10B de l'anneau synchrotron de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facilities) à Grenoble, et BW1 de l'anneau HASYLAB (Hamburger Synchrotronstrahlungslabor) au DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron) de Hambourg. Ces lignes présentent des caractéristiques générales et des particularités que nous allons détailler.

Source de rayons x

La faible longueur de pénétration de l'onde évanescente réduit la quantité de photons diffractés et donc détectés. Cela impose l'utilisation du rayonnement synchrotron comme source de rayons x.

Le rayonnement synchrotron est produit par un anneau sous vide dans lequel des charges (électrons ou positrons) sont en mouvement. La trajectoire des particules est imposée par une série de portions droites et d'éléments de courbure ; à chacun de ces changements de direction, les particules chargées émettent un rayonnement électromagnétique au spectre large qui contient une grande partie de la gamme des rayons x.

Les caractéristiques des différents anneaux rencontrés durant cette thèse sont décrites dans le tableau 3.2. On constate en particulier que le faisceau obtenu au LURE est beaucoup moins intense que celui d'HASYLAB ou de l'ESRF.

TAB. 3.2 – *Caractéristique des anneaux de stockage du LURE, de l'ESRF et de HASYLAB. L'énergie des photons est donnée pour le maximum d'émission.*

Anneau	Années d'existence	Energie des particules	Courant après injection
LURE - DCI	1975-2003	1.85 GeV	300mA
DESY - HASYLAB	1974-	4.50 GeV	150mA
ESRF	1992-	6.00 GeV	180mA

Monochromateur

Ainsi, à l'entrée de la ligne de lumière, le faisceau de rayons x est polychromatique. Le monochromateur est un monocristal qui sélectionne une longueur d'onde particulière par l'utilisation dans une géométrie donnée de la loi de Bragg (3.22) :

$$2d \sin \frac{\psi}{2} = n\lambda \tag{3.22}$$

avec $2d \sin(\psi/2)$ la différence de marche entre deux plans réticulaires et n un nombre entier. Il est donc possible d'obtenir une longueur d'onde bien précise en ajustant les angles d'incidence et de transmission sur le monocristal.

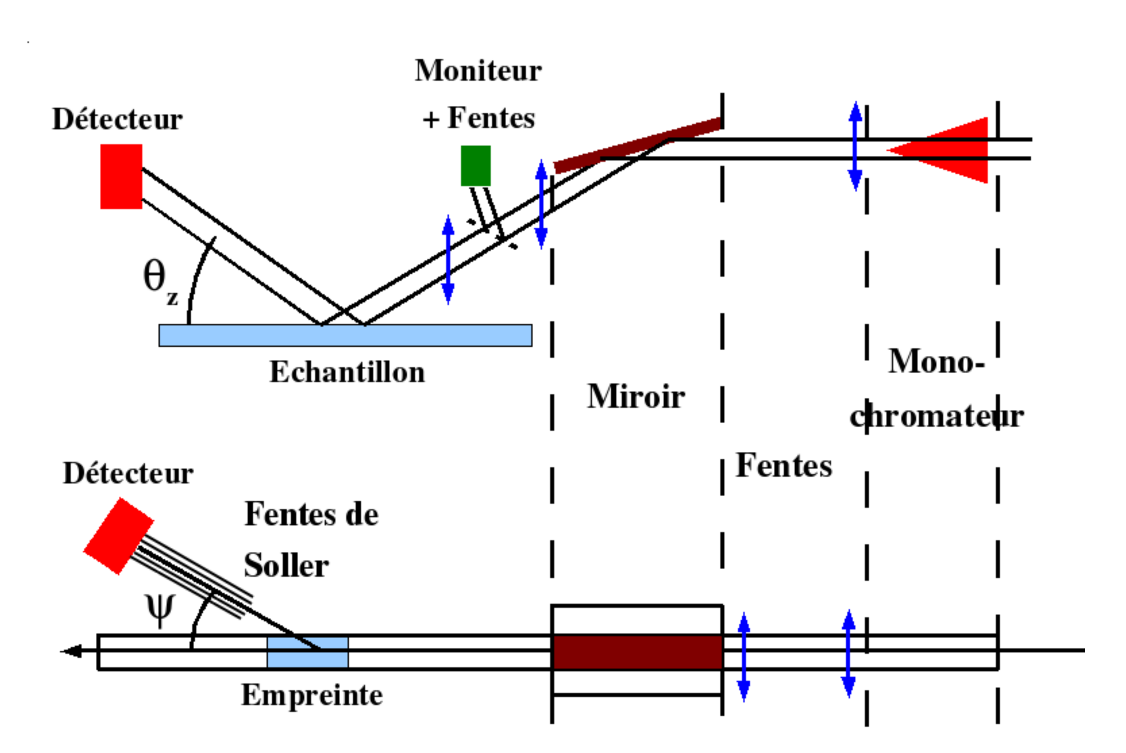


FIG. 3.9 – *Vue latérale et vue du dessus d'une ligne de diffraction en incidence rasante avec l'ensemble des éléments du dispositif.*

Fentes d'entrée

Ces fentes permettent de "nettoyer" le faisceau incident des diffusions parasites créées par les imperfections des éléments optiques placés avant elles. Elles définissent ainsi la forme et la taille du faisceau incident.

Miroir

Le miroir permet principalement de régler l'incidence du faisceau au niveau de l'échantillon étudié mais il permet aussi de supprimer les harmoniques d'ordre élevé générées par le monochromateur et donc de réduire le bruit de fond.

Moniteur

Le moniteur permet de connaître à chaque instant t la quantité de photons incidents I_0. Dans la suite du texte, l'intensité diffractée par l'échantillon sera toujours normalisée par I_0 afin d'obtenir un profil de diffraction en fonction du rapport de l'intensité diffractée sur l'intensité incidente I/I_0.

Echantillon

Notre échantillon est une couche monomoléculaire déposée sur une cuve de Langmuir (voir la section 1.2.1). La cuve est enfermée dans une enceinte remplie d'hélium qui a la propriété de moins diffuser les rayons x que l'air. Afin de permettre aux rayons x d'entrer et de sortir de l'enceinte, des fenêtres en kapton ont été aménagées, ce matériau étant transparent aux rayons x pour les énergies que nous avons employées. La largeur de la cuve doit, de plus, être supérieure à l'empreinte du faisceau. Les dimensions des différentes cuves utilisées sont décrites dans la section 3.1.2.

Fentes de Soller

Le rôle de ces fentes est de collimater le faisceau diffracté. Il s'agit en fait d'une série de plaques parallèles régulièrement espacées les unes par rapport aux autres qui absorbent les rayons divergents. Ces fentes permettent donc de déterminer la résolution en ψ du dispositif.

Détecteur

Les détecteurs couramment utilisés sont des détecteurs de position ou P.S.D. (Position Sensitive Detector). Ces détecteurs sont montés verticalement et permettent de déterminer le profil de l'intensité diffractée suivant la composante verticale q_z du vecteur d'onde pour une valeur donnée de ψ (et donc de q_{xy}). Nous avons aussi utilisé un détecteur 2D lors de nos expériences sur la ligne D41 du LURE [50] permettant d'obtenir un profil simultané de l'intensité diffractée pour les deux composantes du vecteur d'onde q_{xy} et q_z.

Relations entre les angles expérimentaux et le vecteur d'onde

Pour mesurer un spectre de diffraction à l'aide d'un P.S.D, il faut déplacer le bras portant le détecteur dans le plan de l'interface et mesurer l'intensité I(q_z) en fonction de l'angle ψ [Fig. (3.6)]. La conversion entre l'angle ψ et la norme du vecteur de diffusion se fait grâce à la formule suivante :

$$q_{xy} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\psi}{2} \tag{3.23}$$

La composante verticale q_z du vecteur d'onde, quant-à-elle, peut être déterminée à partir de l'angle θ_z grâce à la formule suivante :

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta_z \tag{3.24}$$

Barres d'erreur sur l'intensité

Les barres d'erreur sur l'intensité mesurée sont basées sur le principe que le comptage du nombre de photons est un processus statistique de type Poisson. Par conséquent, la barre d'erreur est donnée par la racine carrée du nombre de photons détectés. L'erreur relative est donc égale à $1/\sqrt{N}$, où N est le nombre de photons détectés. On considère que l'erreur faite sur l'intensité incidente sur l'échantillon, I_0 est négligeable, car le nombre de photons détectés sur le moniteur est beaucoup plus grand que le nombre de photons diffractés ou diffusés. Par conséquent :

$$\Delta\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{\sqrt{I}}{I_0} \tag{3.25}$$

Deuxième partie

Cristallographie 2D aux interfaces liquides

Précédemment, nous avons vu qu'il était possible en analysant simplement les données de diffraction de rayons x sous incidence rasante d'obtenir des informations sur la structure d'un film d'acides gras sur l'eau comme les dimensions de la maille élémentaire du réseau formé par les molécules, l'angle et la direction d'inclinaison des molécules. Les études antérieures ont toujours considéré qu'une analyse cristallographique précise des données de diffraction était impossible, que ce soit en évoquant le désordre inhérent au système ou le faible nombre (et la faible intensité) des pics obtenus sur l'eau par rapport aux cristaux tridimensionnels. Ils ont utilisé des méthodes indirectes pour obtenir des informations supplémentaires sur la structure et l'organisation des molécules au sein de la monocouche.

Les quelques données numériques obtenues par diffraction sur les surfaces liquides ont en particulier permis de faire le rapprochement avec d'autres structures, qu'il s'agisse des phases smectiques et hexatiques obtenues en volume [51] ou des cristaux 3-dimensions formés par les longues chaînes méthylées [14]. Cette dernière comparaison a d'ailleurs permis d'obtenir des indications sur l'organisation des molécules au sein de la maille élémentaire - les organisations herringbone et pseudo-herringbone décrites dans la section 1.2.2. Des résultats expérimentaux [10, 13] ont montré que la maille élémentaire des phases ne disposant pas d'une libre rotation devait être constituée de deux molécules et non d'une seule, comme il avait été longtemps postulé, indiquant une orientation différente de la chaîne hydrocarbonée des deux molécules de la maille pseudo-rectangulaire. Cependant, les angles α précis n'ont jamais été déterminés directement par une analyse des pics de diffraction.

Nous allons montrer dans un premier chapitre qu'une extraction précise des pics de diffraction peut permettre une analyse cristallographique très fine apportant des informations bien plus pointues que celles obtenues habituellement, en particulier pour l'organisation au sein même de la maille élémentaire. Nous décrirons les différents paramètres que nous avons étudié ainsi que la méthode de recuit simulé qui nous a permis de raccourcir la durée de nos calculs. Dans un second chapitre, nous donnerons les résultats obtenus à l'aide de cette méthode pour l'organisation des acides gras au sein d'une monocouche sur l'eau sans cations divalents. Finalement, dans un troisième chapitre nous présenterons les résultats que nous avons obtenus sur la structure des films d'acide béhénique présentant un surréseau de Mn^{2+} et de Mg^{2+}.

Chapitre 4

Méthode

4.1 Principe

4.1.1 Facteur de Structure

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3.3.1, la structure et la composition atomique de la maille élémentaire peuvent être définies par le Facteur de structure $F(\mathbf{q})$ défini par :

$$F(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}.\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{4.1}$$

avec $\rho(\mathbf{r})$ la densité électronique dans la maille élémentaire, $\mathbf{q}$ le vecteur d'ondes de transfert et $\exp(i\mathbf{q}.\mathbf{r})$ le facteur de phase pour deux ondes diffractées par des électrons distants de $\mathbf{r}$.

Suivant la géométrie de notre expérience, le vecteur d'onde de transfert $\mathbf{q}$ possède deux composantes : une composante q_{xy} dans le plan de la surface (et donc du réseau 2D) et une composante verticale q_z. La particularité de cette expérience est que la condition de diffraction est indépendante de la composante verticale du vecteur d'onde, le réseau est donc entièrement défini par la position en q_{xy} des pics de diffraction, chacun d'eux correspondant à un couple discret (hk) d'indices de Miller. La composante verticale q_z, quant à elle, est continue et associée à la forme de la molécule.

La densité electronique de la maille élémentaire est la somme des contributions des différents atomes qui la constituent. Chacun de ces atomes est composé de quatre caractéristiques : ses coordonnées dans le plan cartésien (x,y,z), x et y étant associés aux vecteurs unitaire respectivement **a** et **b** (les paramètres de la maille élémentaire) et z normal au plan de l'interface, et un facteur de forme f_j. Le facteur de structure défini par l'Eq. (4.1) peut alors s'écrire :

$$F(h, k, q_z) = \sum_j f_j \exp\left[2i\pi(hx_j + ky_j) + iq_z\zeta_j\right] \tag{4.2}$$

avec (x_j, y_j) les coordonnées du j^{eme} atome rapportées aux dimensions de la maille élémentaire, h et k les indices de Miller et ζ_j des positions discètes sur l'axe z.

4.1.2 Analyse cristallographique

Comme nous l'avons vu précédemment, le facteur de structure d'un film bidimensionnel peut être déterminé par la formule (4.1). Il est cependant plus aisé d'utiliser un logiciel d'analyse cristallographique développé pour la cristallographie tridimensionnelle. Nous avons décidé, en nous fiant à des études antérieures [52] d'utiliser le logiciel SHELX-97. Ce logiciel développé par George Sheldrick est utilisé par l'ensemble de la communauté cristallographique et a servi à de nombreuses analyses de structure de cristaux (aussi bien pour les petits cristaux inorganiques que pour des structures complexes comme les protéines cristallisées).

Les pré-requis pour utiliser ce logiciel sont de disposer des dimensions de la maille élémentaire du cristal et de la nature des atomes qui la composent. L'utilisateur indique ensuite au programme la structure supposée de la maille élémentaire (en particulier la position des différents atomes). Le logiciel va calculer un facteur de structure $F^2_{\text{calc}}(h, k, \ell)$ à partir de cette première maille supposée et la comparer avec le facteur de structure expérimental $F^2_{\text{exp}}(h, k, \ell)$. Le logiciel va ensuite automatiquement modifier la position des différents atomes de la maille (ainsi que quelques autres paramètres comme le facteur de Debye-Waller) jusqu'à obtenir une corrélation statistique fiable entre les facteurs de structure expérimentaux et calculés.

Le premier écueil que nous ayons rencontré lors de l'utilisation du logiciel pour des structures bidimensionnelles a été la quantité de données expérimentales beaucoup moins importante que celle obtenue généralement sur des cristaux tridimentionnels. Ce faible apport de données au logiciel SHELX-97 a très vite rendu impossible toute modification automatique de la structure sans l'utilisation importante de restrictions et de contraintes. Cependant, comme la structure des acides gras à la surface de l'eau et les conformations possibles de ces structures sont bien connues (voir le chapitre 1), nous avons préféré dédier le logiciel au simple calcul du facteur de structure $F^2_{\text{calc}}(h, k, \ell)$ à partir de modèles que nous créons nous-même ; nous pouvons ensuite comparer cet ensemble de valeurs avec les valeurs de facteur de structure obtenus expérimentalement et calculer un coefficient de correspondance statistique χ^2 de la manière suivante :

$$\chi^2 = \frac{1}{N_{\text{points}} - N_{\text{parametres}}} \times \sum \frac{\left(F^2_{\text{exp}}(h, k, \ell) - F^2_{\text{calc}}(h, k, \ell)\right)^2}{\left(\sigma(F^2_{\text{exp}})\right)^2} \tag{4.3}$$

avec $\sigma(F^2_{exp})$ l'erreur sur le facteur de structure expérimental (voir la section 3.3.3 pour son calcul). Bien entendu, la correspondance entre les valeurs expérimentales de facteurs de structure et celles

calculées est d'autant meilleure que la valeur de χ^2 est faible.

Il est important de noter que le χ^2 n'est qu'un "indicateur" de l'ajustement entre courbe expérimentale et calculée. En particulier, il ne prend pas en compte l'allure globale de la courbe mais uniquement l'écart entre les intensités ; une amélioration de cet écart d'intensité peut donc se traduire par une baisse du χ^2 tandis que l'allure de la courbe calculée s'éloignera de celle de la courbe expérimentale. De plus, le χ^2 est beaucoup plus sensible aux variations des hautes intensités qu'à celle des basses intensités. Cette sensibilité peut amener la valeur du χ^2 à baisser pour mieux ajuster les hautes intensité en dépit d'un plus mauvais ajustement des basses intensités.

Il est donc nécessaire d'observer "à l'oeil" les courbes présentant un bon χ^2 de façon à vérifier leur ajustement. Cette nécessité est d'autant plus grande que l'allure des courbes est complexe (comme pour les cas présentés dans le chapitre 6).

Toutes les lignes de code en langage python du programme d'analyse ARAX commentées sont décrites dans l'annexe D.

4.2 Extraction des données de diffraction

SHELX-97 est un outil d'analyse de données cristallographiques pour les cristaux tridimensionnels. Il nous faut donc adapter nos données - équivalentes à des pics de poudre bidimensionnelle - pour qu'elles soient reconnues par ce programme. Nous devons pour cela transformer nos valeurs d'intensité continues suivant q_z en un ensemble de facteurs de structure $F^2(h,k,\ell)$ ponctuels.

4.2.1 Discrétisation des valeurs de q_z

Tout d'abord, nous avons discrétisé nos valeurs de q_z en employant la méthode développée par Rapaport et al. [52] qui consiste à utiliser un axe c virtuel normal à la surface pour transformer q_z en une suite de valeurs entières ℓ suivant la formule $q_z c = 2\pi\ell$. La taille de l'axe c est définie de façon à obtenir des valeurs successives (ł=[1,2,3,4,5,...]). L'axe c a une dimension généralement comprise entre 500 et 700$\mathring{A}$.

Cette discrétisation nous permet de transformer l'Eq. (4.2) en posant $\zeta_j = cz_j$:

$$F(h,k,q_z) = \sum_j f_j \exp\left[2i\pi hx_j + ky_j + \ell z_j\right] \quad (4.4)$$

4.2.2 Extraction des facteurs de structure

Nous devons ensuite calculer la valeur du facteur de structure $F^2(h, k, \ell)$ à partir de nos données de diffraction. Pour cela, nous devons calculer l'intensité intégrée sur l'ensemble du pic (h, k) pour chaque valeur de q_z.

Nous avons élaboré deux stratégies pour intégrer correctement les intensités suivant la proximité des pics les uns par rapport aux autre : si les pics sont bien séparés avec un bruit de fond bien linéaire, il est possible de simplement intégrer numériquement les intensités du pic en fonction de q_{xy} pour chaque valeur de ℓ après soustraction de la ligne de base. Lorsque cette première méthode est impossible, en particulier lorsque les pics sont superposés, nous avons déterminé l'intensité de chacun des pics en l'associant à une fonction mathématique ayant une forme identique. Les paramètres de cette fonction nous permettent alors de calculer analytiquement l'aire de la courbe qui correspondra à l'intensité intégrée que nous recherchons. Nous avons utilisé trois types de fonctions pour obtenir au mieux la forme désirée : la fonction gaussienne, la fonction lorentzienne et la fonction pseudo-Voigt.

Fonction gaussienne

La forme d'un pic de diffraction suivant une fonction gaussienne sera donnée par la formule suivante :

$$G(x) = a \times exp\left[- ln(2) \left(\frac{x - x_c}{w} \right)^2 \right] \tag{4.5}$$

avec a une constante proportionnelle à la hauteur du pic, x_c la position du sommet du pic et w la largeur du pic à mi-hauteur (Full Wigth at Half Maximum, FWHM en anglais).

Fonction lorentzienne

La forme du pic de diffraction suivant une fonction lorentzienne sera donné par :

$$L(x) = a \times \left[1 + \left(\frac{x - x_c}{w} \right)^2 \right]^{-1} \tag{4.6}$$

Fonction pseudo-Voigt

La fonction de Pseudo-Voigt permet de facilement combiner la forme d'une fonction gaussienne avec celle d'une fonction lorentzienne. Le pic aura un profil donné par la fonction suivante :

$$pV(x) = (1 - k) \times G(x) + k \times L(x) \tag{4.7}$$

avec k le facteur de proportionnalité entre les fonctions gaussiennes et lorentziennes (aussi appelé facteur de Lorentz). On remarquera que pour $k = 0$ la courbe aura une forme gaussienne et que pour $k = 1$ la courbe aura une forme lorentzienne.

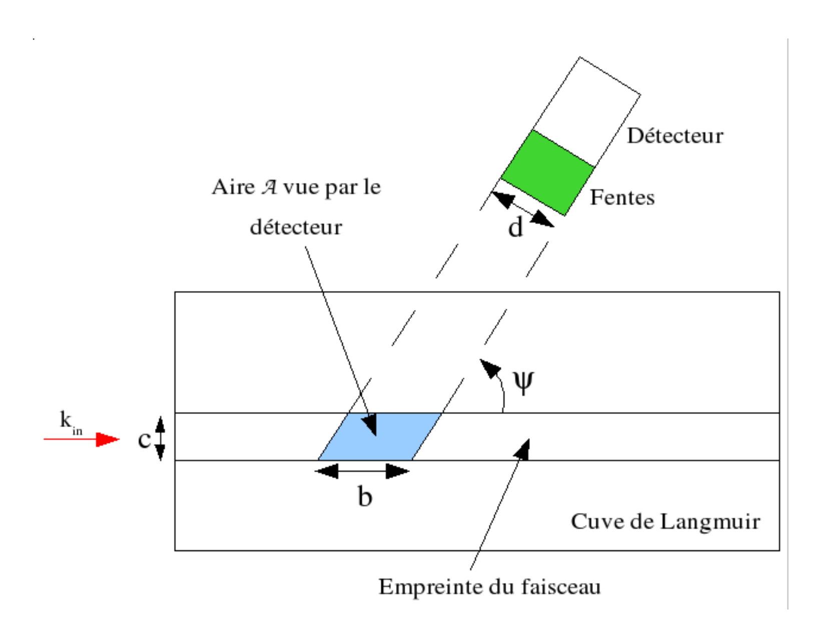


FIG. 4.1 – *Surface éclairée par le faisceau en incidence rasante et Aire $\mathcal{A}$ vue par le détecteur à travers les fentes.*

4.2.3 Correction des facteurs expérimentaux

Enfin, nous devons corriger trois facteurs expérimentaux :

- la variation de la surface éclairée vue par le détecteur,
- le facteur de polarisation du faisceau,
- le facteur de Lorentz.

Ces facteurs dépendent tous trois de l'angle ψ (voir le montage expérimental section XX).

Variation de l'aire éclairée vue par le détecteur

L'intensité diffractée dépend de l'aire éclairée par le faisceau. La Fig. (4.1) montre bien que la surface éclairée vue par le détecteur à travers les fentes varie avec la valeur de l'angle ψ. Cette aire éclairée $\mathcal{A}$ peut s'écrire de la façon suivante :

$$\mathcal{A} = b \times c = \frac{c \times d}{\sin(\psi)} \tag{4.8}$$

avec l la largeur du faisceau incident et d la largeur des fentes. l et d étant des facteurs constants, la correction ne dépend que du sinus suivant :

$$I_{exp} = I_{calc} \times \frac{1}{\sin(\psi)} \tag{4.9}$$

Facteur de polarisation

Le faisceau issu du synchrotron est linéairement polarisé dans le plan horizontal. Le facteur de polarisation $(\hat{\mathbf{e}}_{in}.\hat{\mathbf{e}}_{sc})^2$ suit la formule de Thompson qui indique que l'amplitude du champ diffusé pour une onde polarisée est proportionnelle au cosinus de l'angle entre la direction de détection et la direction de polarisation de l'onde incidente. Dans nos conditions expérimentales, cet angle vaut ψ et nous devons donc appliquer une correction de :

$$I_{exp} = I_{calc} \times \cos^2(\psi) \tag{4.10}$$

Facteur de Lorentz

Le facteur de Lorentz est lié à la nature de poudre du matériau étudié. Contrairement à l'intensité diffractée par un monocristal, l'intensité intégrée du pic (h, k) provient de la contribution de nombreux cristallites orientés dans des positions de diffraction.

Si on considère une distribution homogène de cristallites pour des orientation de Φ à $\Phi + \delta\Phi$, les cristallites remplissant les conditions de diffraction se placent dans l'espace de Fourier sur un arc infinitésimal $q_{xy}\delta\Phi = 2k_0 \sin(\psi/2)\delta\Phi$ perpendiculaire à q_{xy}. D'autre part, l'analyse de cet arc de cercle aura une résolution finie $k_0\delta\psi$ perpendiculaire à k_{sc}. L'angle entre k_{sc} et q_{xy} étant de $\psi/2$, l'élément de surface entre $\delta\phi$ et $\delta\psi$ sera de

$$\begin{aligned} \delta q_x \delta q_y &= 2k_0^2 \sin(\psi/2)\cos(\psi/2)\delta\phi\delta\psi \\ &= k_0^2 \sin(\psi)\delta\phi\delta\psi \end{aligned} \tag{4.11}$$

Soit un facteur entre l'intensité expérimental et calculé de :

$$I_{exp} = I_{calc} \times \frac{1}{sin(\psi)} \tag{4.12}$$

Correction expérimentale globale

En tenant compte des trois facteurs correctifs décrits précédemment, pour obtenir une valeur de $F^2(h, k, \ell)$ ne dépendant plus que d'une constante, nous devons multiplier les intensités intégrées sur le détecteur par un facteur :

$$F^2(h, k, \ell) = I_{int} \times \frac{cos^2(\psi)}{sin(\psi) \times sin(\psi)} = I_{int} \times \frac{1}{tan^2(\psi)} \tag{4.13}$$

4.3 Modélisation et paramètres d'exploitation

Comme nous l'avons vu précédemment (section 4.1.2), plutôt que d'utiliser les possibilités d'analyse de SHELX-97, nous utilisons un modèle moléculaire nous permettant d'obtenir un ensemble de

valeurs $F^2_{calc}(h, k, \ell)$ que nous pouvons comparer avec les valeurs $F^2_{exp}(h, k, \ell)$. A l'aide de ce modèle nous pouvons étudier l'influence des symétries de la maille (les groupes plans) ou des différents paramètres libres sur la forme du profil des réflexions ($F^2(h, k, \ell)$ en fonction de l'indice ℓ).

4.3.1 Modèle moléculaire

On travaille dans l'espace avec un repère cartésien défini par trois axes x, y et z gradués en Å. Il est alors très facile de fabriquer un modèle moléculaire à partir de la position des atomes de la molécule d'acide gras (si on se réfère à la structure décrite dans le chapitre 1) pour un ensemble de paramètres aux valeurs bien définies (voir la section 4.3.3). Les atomes d'hydrogène sont automatiquement ajoutés par SHELX-97 suivant l'hybridation sp_2 ou sp_3 du carbone auquel ils sont rattachés, ce qui simplifie la création du modèle.

On crée de cette manière autant de molécules que nous le désirons, chacune d'entre elle dépendant d'un ensemble de paramètres différents. S'il est parfois suffisant de créer uniquement les molécules incluses dans la maille élémentaire (deux molécules pour les phases d'acide gras sur eau pure), il peut être intéressant d'aller au-delà en représentent une fraction du film qui nous permettra d'observer les fluctuations statistiques de la conformation des chaînes hydrocarbonées (par exemple le nombre et la position des coudes pour un échantillon de 8 molécules). Il est important de noter que le temps de calcul sera d'autant plus long que le nombre de molécules à analyser sera grand.

SHELX-97 calcule ensuite les données de reflection du modèle en utilisant la théorie cinématique de la diffraction et considère chaque atome comme une sphère de rayon égal au rayon de Van der Waals (voir la Fig. (4.5)a).

4.3.2 Groupes plans

La recherche de symétries est une composante importante des analyses cristallographiques tridimensionnelles. Elles permettent généralement de déterminer rapidement la position probable d'une grande quantité d'atomes. De plus, des techniques d'analyse directes assez simples (comme la fonction de Patterson détaillée dans la section 6.3) permettent de déterminer ces symétries à partir des données expérimentales sans effectuer de manipulations complexes.

Pour les structures cristallines à deux dimensions, il existe un ensemble de 17 groupes plans se basant sur trois types de transformations géométriques :

- la rotation (binaire, ternaire ou quaternaire),
- la ligne miroir (m) représentée par une ligne pleine,
- la ligne de réflexion/glissement (g) représentée par une ligne en tirets.

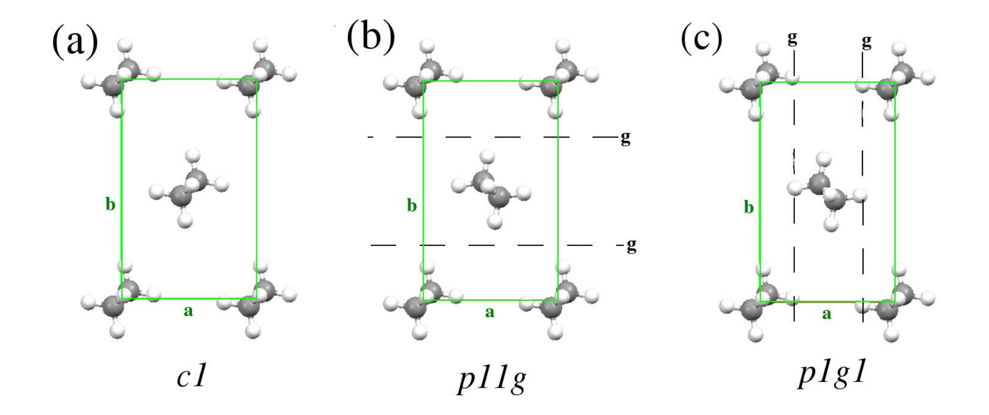


Fig. 4.2 – *Représentation perpendiculaire à la surface (vue de dessus) de mailles élémentaires. Les groupes de symétrie représentés sont : (a) c1, la maille rectangulaire centrée sans élément de symétrie ; (b) p11g avec deux plans de réflexion/glissement parallèles à a et (c) p1g1 avec deux plans de réflexion/glissement parallèles à b.*

Tous les groupes plans sont décrits dans l'annexe B et dans les tables cristallographiques [53]. Si on ne s'intéresse qu'à l'organisation des chaînes hydrocarbonées sans prendre en compte l'orientation des têtes carboxyliques, les groupes plans possibles pour une maille rectangulaire sont : $c1$, pm, pg, cm, pmm, pmg, pgg et cmm. Les groupes pm, pmm et cmm peuvent être immédiatement écartés car ils impliquent soit une organisation trop simple, soit un désordre cristallographique trop important incompatible avec la forme du profil des réflexions obtenues expérimentalement sur les films d'acide gras [54] ; l'absence de symétrie interne à la molécule écarte aussi immédiatement le groupe pgg. Parmi les groupes restants, $c1$ indiquerait l'absence de symétrie au sein de la maille élémentaire [Fig. (4.2)a], les molécules subissant uniquement une translation de $(a+b)/2$ le long de la diagonale. Etant donné l'absence de symétrie interne de la molécule d'acide gras, le groupe pg peut être décomposé en deux types d'organisation en fonction de l'orientation de la molécule centrale : $p11g$ [Fig. (4.2)b] dans lequel les plans de réflexion/glissement sont parallèles au paramètre a de la maille élémentaire et $p1g1$ [Fig. (4.2)c] dans lequel les plans de réflexions/glissement se placent parallèlement à b. Ces deux groupes peuvent être impliqués dans le cas d'une organisation Herringbone (HB) ou Pseudo-Herringbone (PHB) [12, 13].

Finalement, les groupes cm et pmg impliquent que les plans des molécules soient parallèles entre eux. Pour des raisons d'encombrement stérique, cette organisation est uniquement imaginable si les molécules se placent parallèlement à a et s'organisent de façon $c11m$ [Fig.(4.3)a] avec deux plans de réflexion/glissement parallèles aux plans miroirs et $p2gm$ [Fig. (4.3)b] dans laquelle les plans de réflexion/glissement croisent les plans miroirs, impliquant que la molécule centrale soit tête-bêche

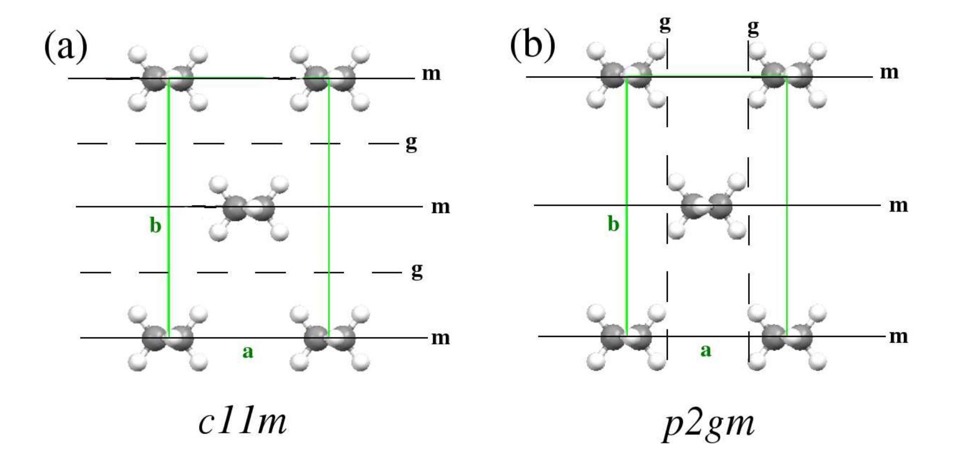


Fig. 4.3 – *Représentation perpendiculaire à la surface (vue de dessus) de maille élémentaires. Les groupes de symétrie représentés sont : (a) c11m avec trois plans miroirs sur l'axe des molécules et deux plans de réflexion/glissement parallèles à a et (b) p2gm avec trois plans miroirs sur l'axe des molécules et deux plans de réflexion/glissement parallèles à b*

avec les autres.

Kuzmenko et al. [12] ont établi un profil des énergies de réseau en fonction de la différence entre les angles d'azimuth des plans des chaînes hydrocarbonées [Fig. (4.4)]. Ils montrent que les énergies les plus basses sont obtenues pour les groupes plans $p1g1$ et $p2gm$ tandis que les groupes $p11g$ et $c11m$ se trouvent tout de même dans des minimas locaux.

4.3.3 Paramètres exploités

Pour utiliser la structure des films d'acide gras, nous avons fait varier la position des atomes suivant les degrés de liberté et les conformations possibles de la molécule (voir la section 1.1.2). La Fig. (4.5) indique les principaux paramètres que nous avons fait varier dans notre étude, à l'exception des facteurs de Debye-Waller.

Angle d'inclinaison des chaînes hydrocarbonées θ

Nous avons vu dans le chapitre 3 que l'angle d'inclinaison des molécules d'acide gras pouvait être déterminé à partir de l'indexation et de la position des pics. Cependant, notre méthode d'analyse est très sensible à ce paramètre qui peut ainsi être affiné très précisément. De plus, la présence de coudes ou de défauts gauches au sein du film peut provoquer une légère variation de l'angle d'inclinaison calculé par la seule position des pics ; nous utiliserons donc notre méthode d'analyse pour pallier cet inconvénient.

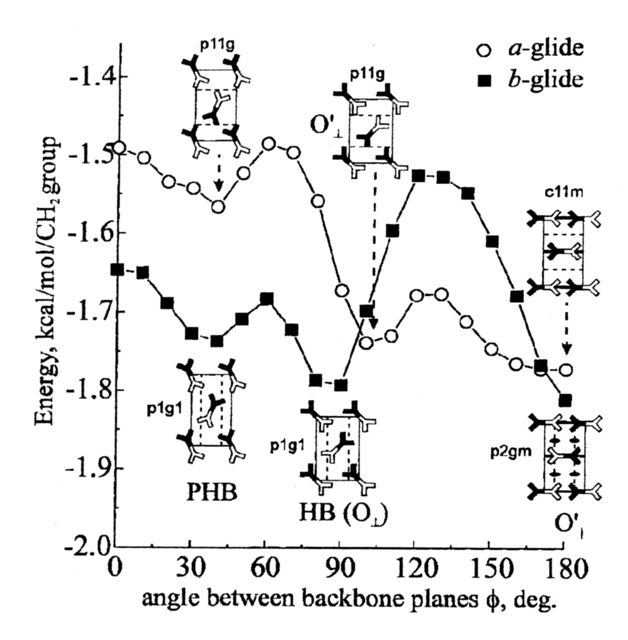


FIG. 4.4 – *Variation de l'énergie de réseau en fonction de la différence $\phi = \Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$ entre les plans des deux chaînes hydrocarbonées de la maille élémentaire. Ces calculs ont été effectués par Kuzmenko et al. [12].*

Azimuth des chaînes hydrocarbonées α

Les azimuths α_1 et α_2 des deux molécules de la maille élémentaire sont représentés sur la Fig. (4.5)b. La molécule d'acide gras ne disposant d'aucun axe de symétrie interne, nous devrions normalement faire varier ce paramètre dans la gamme d'angles complète de 0° à 360°. Cependant, notre système étant une poudre, nous pouvons restreindre l'analyse aux intervalles $\alpha_1 \in [0°, 180°]$ et $\alpha_2 \in [\alpha_1, \alpha_1 + 180°]$.

L'intensité relative des pics est très sensible à la variation de ce paramètre. La rotation de l'angle d'azimuth modifie les interférences produites par des ondes diffractées par les deux molécules sans modifier la dépendance verticale de l'intensité diffractée : elle ne modifie donc que l'intensité relative des différentes courbes et non la forme de celles-ci (Fig. (4.6)).

Rotation de la tête polaire β

L'angle β correspond à l'angle de rotation de la tête polaire de l'acide gras avec le plan de la chaîne hydrocarbonée (Fig. (4.5)c). Nous avons placé l'origine $\beta = 0°$ de façon à ce que la tête polaire et la chaîne hydrocarbonée soient en conformation Cis, c'est-à-dire que les deux plans soient coplanaires et que les liaisons $C = O$ et $C_2 - C_3$ soient du même côté que la liaison $C_2 - C_1$. Le choix de cette origine a été déterminé pour correspondre à la structure classique des cristaux tridimensionnels de

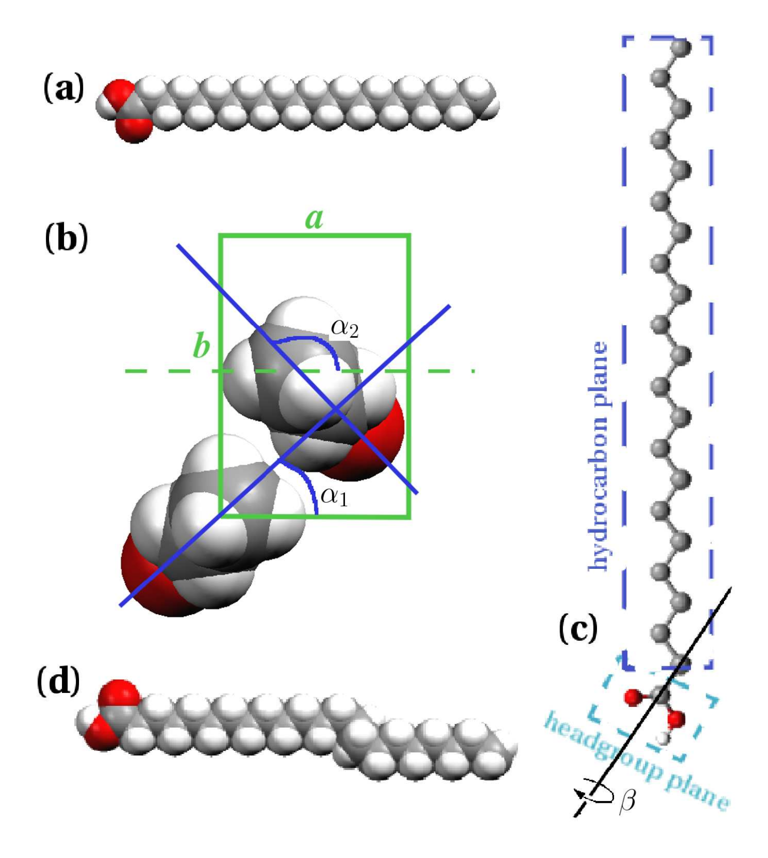


FIG. 4.5 – *représentation des principaux paramètres exploités pour l'étude des films d'acides gras. (a) Modèle moléculaire d'une molécule d'acide béhénique (C_{22}) en conformation tout-trans. Les atomes sont représentés par des sphères avec le rayon de Van Der Waals. (b) Vue du dessus de la maille élémentaire à deux molécules. Les azimuths α_1 et α_2 des chaînes hydrocarbonées sont représentées. (c) Angle de rotation β du plan des atomes de la tête polaire par rapport au plan des chaînes hydrocarbonées. (d) Coude au niveau du C_{14} de la molécule.*

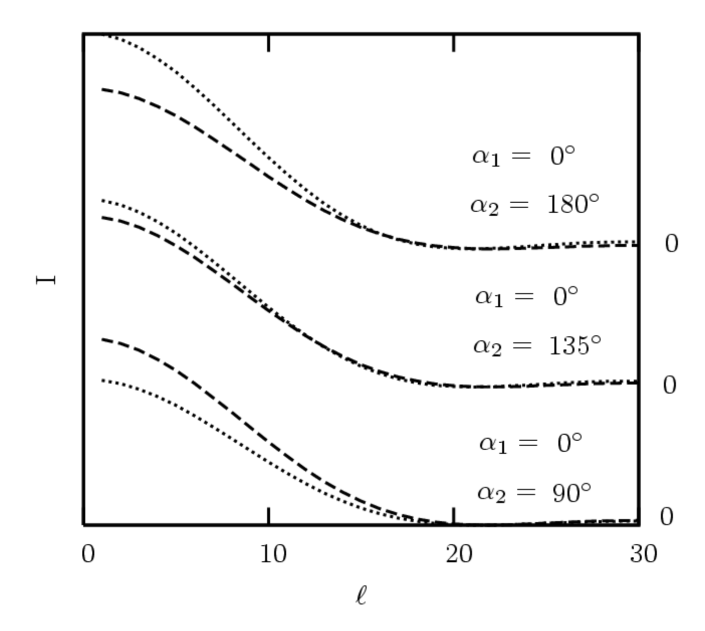


FIG. 4.6 – *Effet de la rotation de l'azimuth du plan des chaînes hydrocarbonées sur un film d'acide béhénique (C_{22}) en phase S. La ligne en tirets représente les reflexions du pic (11)($1\overline{1}$) et la ligne en pointillets les reflexions du pic (02).*

ce type [55].

La rotation de la tête polaire modifie la géométrie interne de la molécule et va donc intervenir sur la forme de la courbe (Fig. 4.7). Ces modifications de forme de la courbe sont situées pour des valeurs de ℓ assez grandes (autour de $\ell = 20$) à cause de la faible épaisseur des têtes polaires par rapport à la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

Coudes et Défauts gauche

Les défauts gauches et les coudes des chaînes hydrocarbonées des molécules d'acide gras sont décrits précisément dans la section 1.1.2 et un exemple de coude est donné par la Fig. (4.5)d.

Bien entendu, une modification de la conformation d'une molécule d'acide gras va fortement modifier sa structure et donc la forme de la courbe. Vu la faible chance qu'une proportion importante des molécules aient une conformation identique, nous avons décidé de simuler le désordre dans les chaînes induit par des conformations différentes en autorisant des coudes et des défauts gauches au sein d'une "super-maille" contenant au moins 8 molécules. La Fig. (4.8) montre les modifications que peut apporter la présence d'un seul coude au sein de la super-maille de 8 molécules et l'influence de sa position dans la chaîne hydrocarbonée.

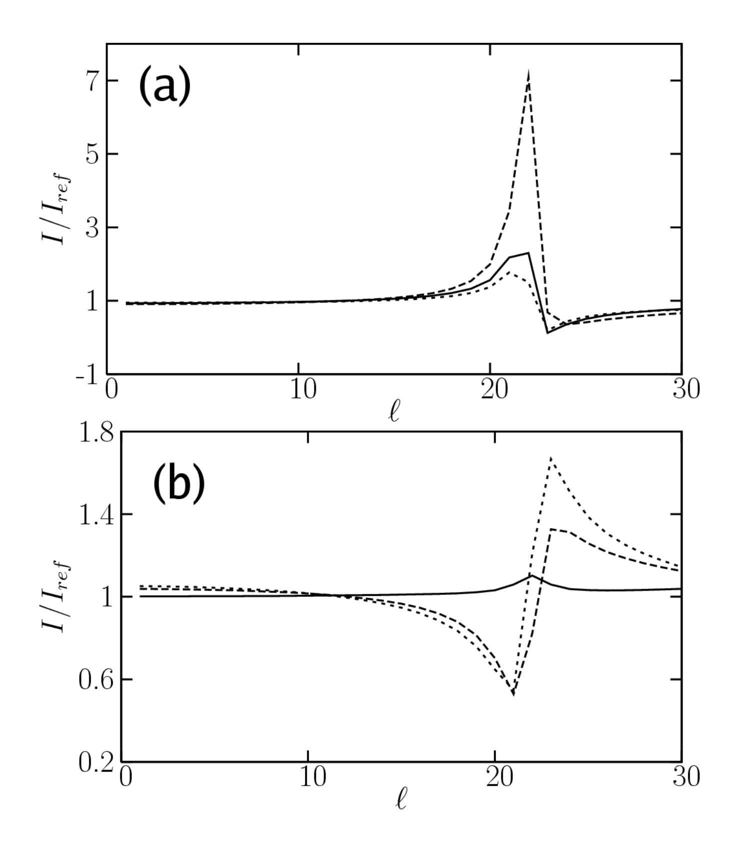


FIG. 4.7 – *Effet de la rotation de la tête polaire β sur une molécule d'acide béhénique (C_{22}) en phase S pour $\alpha_1 = 45°$ et $\alpha_2 = 135°$. La variation entre les courbes étant peu visible, l'intensité des différentes valeurs de β a été divisée par l'intensité pour $\beta_1 = \beta_2 = 0°$ avec β_1 et β_2 les angles de rotation des têtes polaires pour les deux molécules de la maille. (a) reflexions du pic (02). (b) Reflexions du pic (11)(1$\bar{1}$). Ligne pleine : $\beta_1 = 0°$ et $\beta_2 = 45°$, tirets : $\beta_1 = 0°$ et $\beta_2 = 90°$, pointills : $\beta_1 = 0°$ et $\beta_2 = 135°$.*

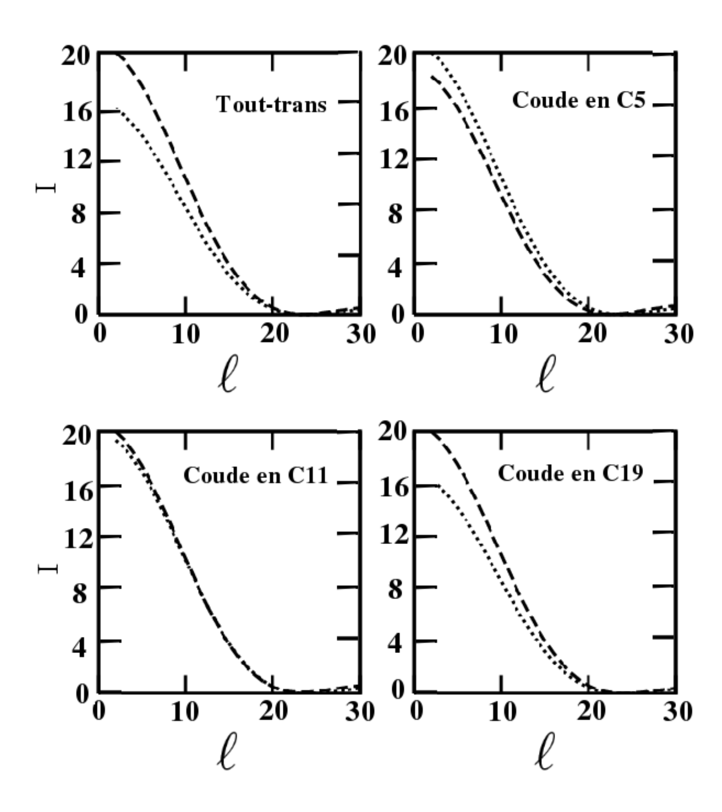


FIG. 4.8 – *Effet de la présence d'un coude sur une seule molécule dans une "super-maille" de 8 molécules en fonction de sa position dans la chaîne hydrocarbonée de l'acide arachidique (C_{20}) en phase S ($\alpha_1 = 120°$ et $\alpha_2 = 210°$). Les tirets représentent les refléxions du pic (11)($1\overline{1}$) et la ligne en pointillets des refléxions du pic (02).*

Facteurs de Debye-Waller U

Le facteur de Debye-Waller représente la faible agitation des atomes autour de leur position d'équilibre provoquant une légère baisse de l'intensité diffractée. Ce facteur, exprimé en $\AA^2$, est séparé dans nos calculs en trois facteurs indépendants suivant les axes du repère : U_x, U_y et U_z. SHELX-97 peut calculer ces facteurs sans notre intervention. Cependant, le logiciel ayant été créé pour analyser des structures de cristaux 3D, il impose que les valeurs des trois facteurs de Debye-Waller soient inférieures à $5\AA^2$. Cette limite ne nous a pas posé de problème en ce qui concerne les facteurs U_x et U_y mais s'est trouvée trop restrictive pour le facteur de Debye-Waller vertical U_z. Nous l'avons donc introduit nous-même dans nos calculs par la décroissance exponentielle (Eq. 4.14) :

$$I_{U_z} = I_0 \times exp[-2\pi^2\ell^2 U_z/c^2] \tag{4.14}$$

4.4 Méthodes d'analyse

4.4.1 Méthode d'analyse exhaustive

Si le nombre de paramètres variables est faible, il est possible d'effectuer un calcul en faisant varier l'intégralité des paramètres et ainsi d'obtenir la corrélation entre les facteurs de structure calculés et expérimentaux (χ^2) pour chaque ensemble de valeurs de variables.

Cette méthode présente un avantage immédiat : il est possible d'observer l'influence de la variation d'un ou plusieurs paramètres sur la qualité de l'ajustement. Ainsi, il est possible de constater, en particulier, l'influence de l'action conjointe de deux paramètres (comme par exemple l'angle différentiel des azimuths des chaînes hydrocarbonées des deux molécules de la maille $\alpha_2 - \alpha_1$). L'autre intérêt de cette méthode est de disposer avec certitude du groupe de paramètres donnant la meilleure valeur de χ^2.

Le gros défaut de cette méthode est son coût en temps de calcul : en effet, la durée du calcul croît exponentiellement avec le nombre de paramètres variables. De plus, le temps de calcul étant très vite augmenté par le nombre de molécules dans le modèle, cette méthode est difficilement utilisable lorsque le nombre de molécules excède quatre.

Nous avons utilisé cette méthode d'analyse exhaustive sur les phases droites des monocouches d'acide béhénique sans ions divalents dans la sous-phase. Ces phases étant fortement condensées, leurs chaînes sont en conformation tout-trans et la structure du film peut être entièrement décrite par les deux molécules constituant la maille et un ensemble de paramètres variables réduits (α_1, α_2, β_1, β_2 et les facteurs de Debye-Waller U_x, U_y et U_z).

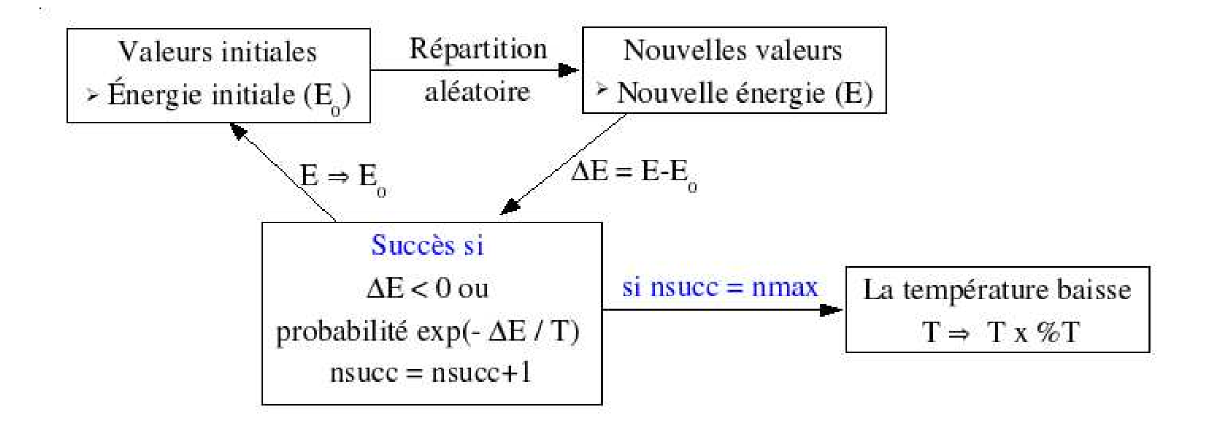


FIG. 4.9 – *Représentation schématique de l'algorithme de la méthode de Recuit Simulé.*

4.4.2 Méthode de recuit simulé

Lorsque le temps de calcul de la méthode d'analyse exhaustive devient trop important, nous avons décidé d'employer la méthode de recuit simulé (en anglais Simulated Annealing) pour trouver rapidement la valeur de χ^2 minimale. Cette méthode a déjà été employée avec succès dans la détermination de structures moléculaires [56, 57].

L'algorithme de cette méthode est schématisé sur la Fig. (4.9) [58]. Elle tire son principe d'une comparaison avec la thermodynamique, en particulier avec la vitrification et la cristallisation des liquides ou le mécanisme de refroidissement et de recuit des métaux : à haute température, les molécules peuvent se déplacer librement dans l'ensemble de l'espace mais perdent peu à peu cette mobilité au cours du refroidissement et s'organisent finalement pour former un cristal à très basse température. Ce cristal correspond à l'état de moindre énergie du système. Il est à noter que si le refroidissement est trop rapide, le système risque de se figer dans un état intermédiaire aussi il est nécéssaire de refroidir *lentement* le système pour obtenir l'état le plus stable.

Pratiquement, la méthode de recuit simulé est un dérivé de la méthode monte-carlo utilisant une sélection des valeurs de type Metropolis : c'est-à-dire qu'on acceptera le changement des paramètres d'un système d'énergie E_1 en un système d'énergie E_2 avec une probabilité $p = exp[-\Delta E/k_B T]$ (avec $\Delta E = E_2 - E_1$) analogue à la distribution de probabilité de Boltzmann. Si $E_2 < E_1$ on assignera une probabilité $p = 1$ au nouveau système, c'est-à-dire qu'il sera *toujours* accepté.

La méthode de recuit simulé ajoute à l'algorithme Metropolis trois paramètres de contrôle qui permettront de maintenir une vitesse de refroidissement assez lente - pour garder la comparaison avec la thermodynamique - et s'assurer que le système atteigne un minimum global d'énergie et non un minimum local. On introduit donc un paramètre de *Température T*, un paramètre de *variation de*

la Température %T lié à un *nombre de succès* n_{max} à atteindre avant que la température ne baisse. L'ensemble s'articule suivant la Fig. (4.9).

L'utilisation de ce type d'algorithme nécéssite de remplir plusieurs conditions :

– une description de toutes les configurations possibles du système,

– un générateur de changement aléatoire de configuration,

– une fonction E (analogue à l'Énergie) qu'on cherche à minimiser.

Notre système d'analyse dispose de ces trois éléments : les configurations possibles du système étant données par les paramètres décrits dans la section 4.3 ; le générateur est facilement programmable car les paramètres disposent tous de bornes claires, il suffit donc de les faire varier d'un pas défini entre les bornes [val_α - val_ω] ; et finalement l'énergie E correspond au χ^2 que nous cherchons à minimiser.

Cette méthode permet d'obtenir rapidement la valeur minimum de χ^2 avec une grande fiabilité.

Chapitre 5

Résultat sur les phases des acide gras

Avant de nous pencher sur les problèmes complexes de structure des réseaux inorganiques au contact des monocouches d'acide gras - phénomène au cœur de cette thèse - nous avons voulu éprouver notre méthode d'analyse cristallographique sur les phases des acides gras en l'absence de cations divalents dans la sous-phase. La structure de ces phases est globalement assez bien connue (voir la section 1.2.2) mais plusieurs paramètres n'ont jamais été déterminés avec précision (comme l'orientation des têtes carboxyliques ou la présence et la position des défauts dans les chaînes hydrocarbonées) et d'autres ont été suspectés théoriquement et validés partiellement grâce à des observations indirectes.

Nous allons décrire dans ce chapitre les résultats que nous avons obtenus pour les phases à haute pression de surface LS et S et pour les phases à basse pression de surface $L"_2$ et L_2. Nous décrirons enfin la structure d'une nouvelle phase découverte pour les très hautes pressions, mise en évidence grâce à notre méthode d'analyse [48].

5.1 Phase LS

La phase LS, décrite dans la section 1.2.2, est une phase obtenue à pression de surface et température élevées, dans laquelle les molécules sont toutes en libre rotation autour de leur axe. Par diffraction de rayons x, elle est caractérisée par la présence d'un seul pic de diffraction dans le plan de l'interface dégénéré pour les réflexions (11), $(1\bar{1})$ et (02).

Nous avons étudié cette phase en utilisant des données expérimentales obtenues à l'ESRF par Cécile Fradin et ses collègues en 1998 sur un film d'acide palmitique (C_{16}) à Π=28.5mN.m^{-1} et T=1°C. De façon à simuler la libre rotation des molécules, nous avons permis à l'angle d'azimuth α de prendre toutes les valeurs de 0° à 180° (pour un pas de 18°) avec une probabilité égale pour chaque position. La rotation de la tête carboxylique β étant liée à la rotation de la chaîne, ces deux paramètres ne varient pas au cours de l'analyse. De plus, les molécules n'étant cristallisées dans

aucune direction, les facteurs de Debye-Waller U_x et U_y ont la même valeur U_{xy}.

Les seuls paramètres à analyser sont donc les facteurs de Debye-Waller U_{xy} et U_z ainsi que la présence et la position de défauts gauches dans la chaîne.

La Fig. (5.1) indique tout d'abord le χ^2 en fonction de la valeur des facteurs de Debye-Waller U_{xy} et U_z. Les deux paramètres ont des comportements très différents. Le χ^2 a une valeur minimum pour un U_{xy} de $0.1Å^2$, la valeur la plus basse possible, et augmente ensuite de façon exponentielle jusqu'à atteindre de très hauts χ^2. Ce comportement indique une faible agitation thermique des atomes dans le plan (xy). Le comportement de la composante verticale U_z du facteur de Debye-Waller est très différent. Le χ^2 décroît faiblement avec l'augmentation de U_z et atteint un minimum pour une valeur assez élevée U_z=$11.4Å^2$ (soit $\sqrt{U_z}$=$3.4Å$) avant de réaugmenter faiblement. Une explication de cette forte valeur de U_z pour les phases denses est donnée dans la section 5.2.

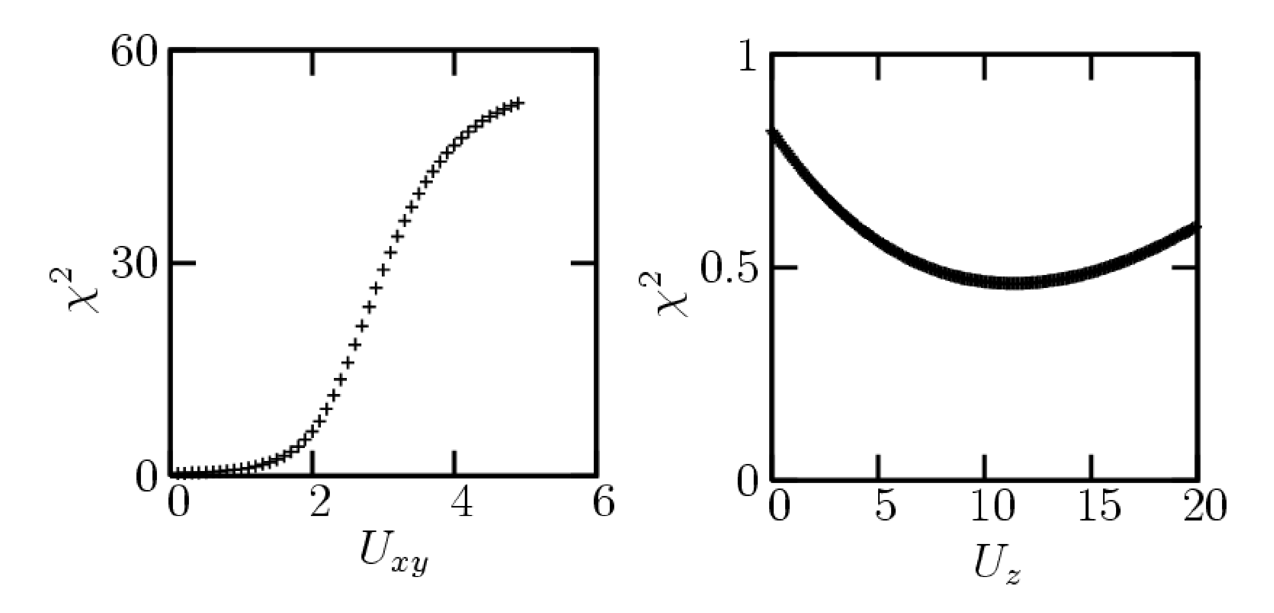


FIG. 5.1 – *Valeur du χ^2 pour une variation des facteurs de Debye-Waller dans le plan de l'interface U_{xy} et à la verticale U_z. Le meilleur χ^2 est obtenu pour U_{xy}=$0.1Å^2$ et U_z=$11.4Å^2$.*

La Fig. (5.2) indique le meilleur profil de réflexions calculé comparé au profil expérimental. Comme nous l'avons indiqué précédemment, ce profil ne contient qu'une seule courbe pour les réflexions (11), $(1\overline{1})$ et (02). L'ajustement entre les deux courbes est bon, ce qui lui vaut une très faible valeur de χ^2 (χ^2=0.40). La Fig. (5.2) présente aussi une courbe de la variation du χ^2 en fonction de la position d'un coude dans une seule molécule au sein d'une super-maille de huit molécules. On constate immédiatement que la présence de ce coude augmente la valeur du χ^2 mais que ce dernier décroît lorsque le changement de conformation se situe en bout de chaîne et est optimal lorsque les chaînes

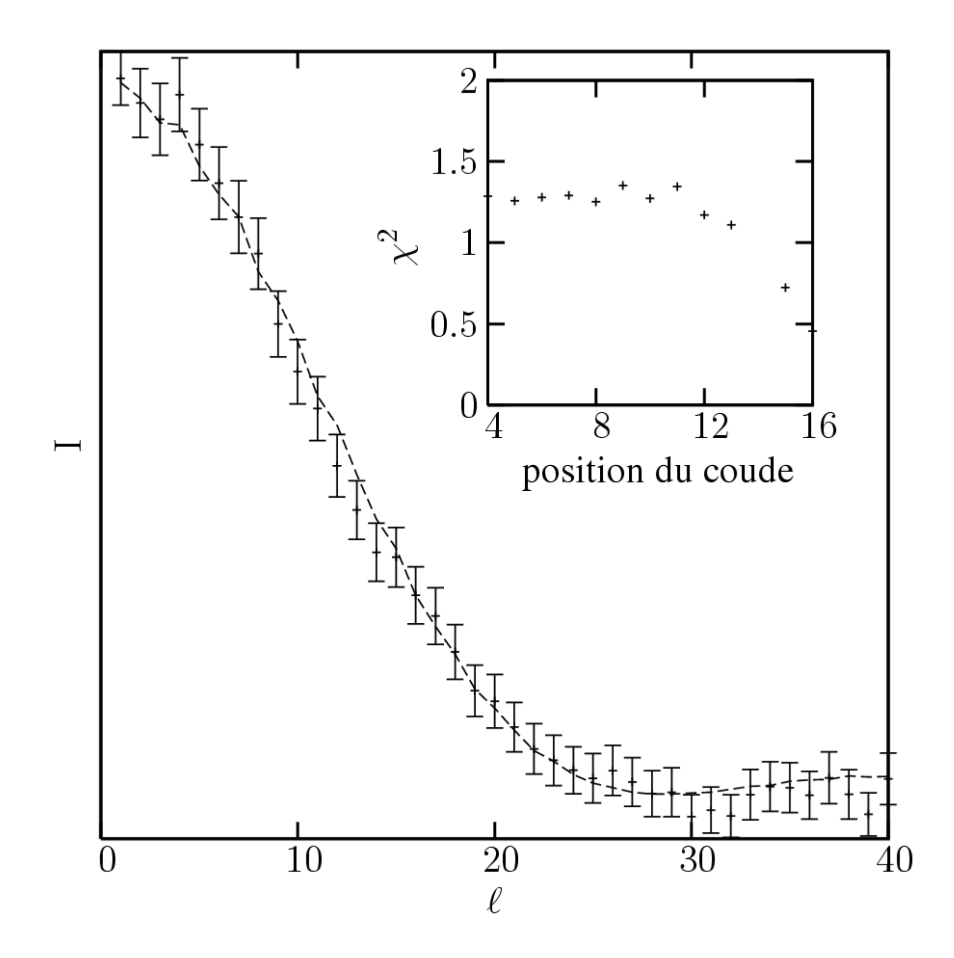


FIG. 5.2 – *Profil de réflexion expérimental (points) et courbe calculée (ligne en tirets) pour la phase LS de l'acide palmitique (C_{16}) à $\Pi = 28.5 mN.m^{-1}$ et T=1°C. La meilleure valeur de χ^2 (0.42) a été obtenue pour une conformation tout-trans des molécules, U_{xy}=0.1Å^2 et U_z=11.4Å^2. La courbe en insert représente la variation de la valeur du χ^2 en fonction de la position d'un coude sur une seule molécule dans une super-maille de 8 molécules.*

sont toutes en conformation tout-trans. Cette absence de défaut est cohérente avec l'idée que les phases obtenues pour les hautes pressions de surface sont essentiellement pilotées par l'organisation des chaînes hydrocarbonées entre elles.

5.2 Phase S

La phase S est elle-aussi une phase obtenue pour des pressions de surface élevées mais des températures moins importantes que pour la phase LS (voir la section 1.2.2). Par diffraction de rayons x on obtient deux pics du premier ordre dans le plan : un pic dégénéré (11)($1\bar{1}$) et un pic (02).

Nous avons étudié cette phase à l'aide de données antérieures à cette thèse (obtenues là encore par C. Fradin et ses collègues en 1998) sur des monocouches d'acide arachidique (C_{20}) à T=4.9°C pour des pressions de surface variant de Π=25mN.m^{-1} à 38mN.m^{-1} et d'acide béhénique (C_{22}) à T=16.1°C pour des pressions de surface de Π=29mN.m^{-1} à 45mN.m^{-1}.

Contrairement à la phase LS, les molécules de la phase S ont perdu leur libre rotation et les chaînes hydrocarbonées se figent pour des valeurs bien définies de α. Le nombre de paramètres d'intérêt est donc plus important que pour la phase LS. Ces paramètres vont être analysés les uns après les autres.

5.2.1 Coudes et défauts gauches

Comme pour la phase LS, l'ajout d'une modification de conformation (coude ou défaut gauche) dans une molécule au sein d'une super-maille de huit molécules augmente toujours la valeur du χ^2 par rapport à une conformation tout-trans de l'ensemble des molécules de la maille. Cette augmentation du χ^2 est cependant plus faible lorsque le coude est en bout de chaîne.

On considère donc que les molécules de la phase S sont toutes en conformation tout-trans. L'absence de ce paramètre au sein des modèles nous permet d'effectuer une analyse exhaustive (voir la section 4.4.1) des différents paramètres.

5.2.2 Organisation des chaînes hydrocarbonées

Nous avons analysé ensemble la variation des paramètres d'azimuth de la chaîne hydrocarbonée pour chacune des molécules de la maille élémentaire α_1 et α_2 et de rotation de la tête polaire β_1 et β_2. La Fig. (5.3) présente un exemple des résultats obtenus sur un film d'acide arachidique (C_{20}) à T=4.9°C et Π=27.3mN.m^{-1}. On remarque immédiatement que les valeurs de χ^2 les plus basses sont obtenues pour $\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1 = 90°$ et cela, quelles que soient les valeurs de α_1 et de α_2. L'organisation Herringbone (HB) des chaînes hydrocarbonées prédite par des auteurs précédents [12, 13] pour la phase S est indéniablement démontrée par notre analyse directe des données de diffraction. Il est aussi intéressant de noter que les valeurs les plus élevées de χ^2 ont été obtenues pour les configurations α_1=90° avec $\Delta\alpha$=0° ou 180°.

Les valeurs de α donnant les plus bas χ^2 pour tous les films que nous avons étudiés en fonction de la pression de surface sont reportées dans les graphes de la Fig. (5.4). Les χ^2 les plus bas sont obtenus pour des valeurs (α_1 ≈45° ; α_2 ≈=135°) c'est-à-dire avec une symétrie *p1g1* plutôt que *p11g* (α_1 ≈45° ; α_2 ≈=315°), résultats cohérents avec les calculs d'énergie de réseau effectués par Kuzmenko et al. [12]. Plus précisément, pour l'acide arachidique (C_{20}) on observe une moyenne de $\alpha_1 = 37.5° \pm 11°$ et $\alpha_2 = 145° \pm 11°$ pour les pressions de surface inférieures à $\Pi = 35mN.m^{-1}$. Pour l'acide béhénique, on observe une moyenne de $\alpha_1 = 40.0° \pm 9°$ et $\alpha_2 = 130° \pm 13°$ pour les pressions

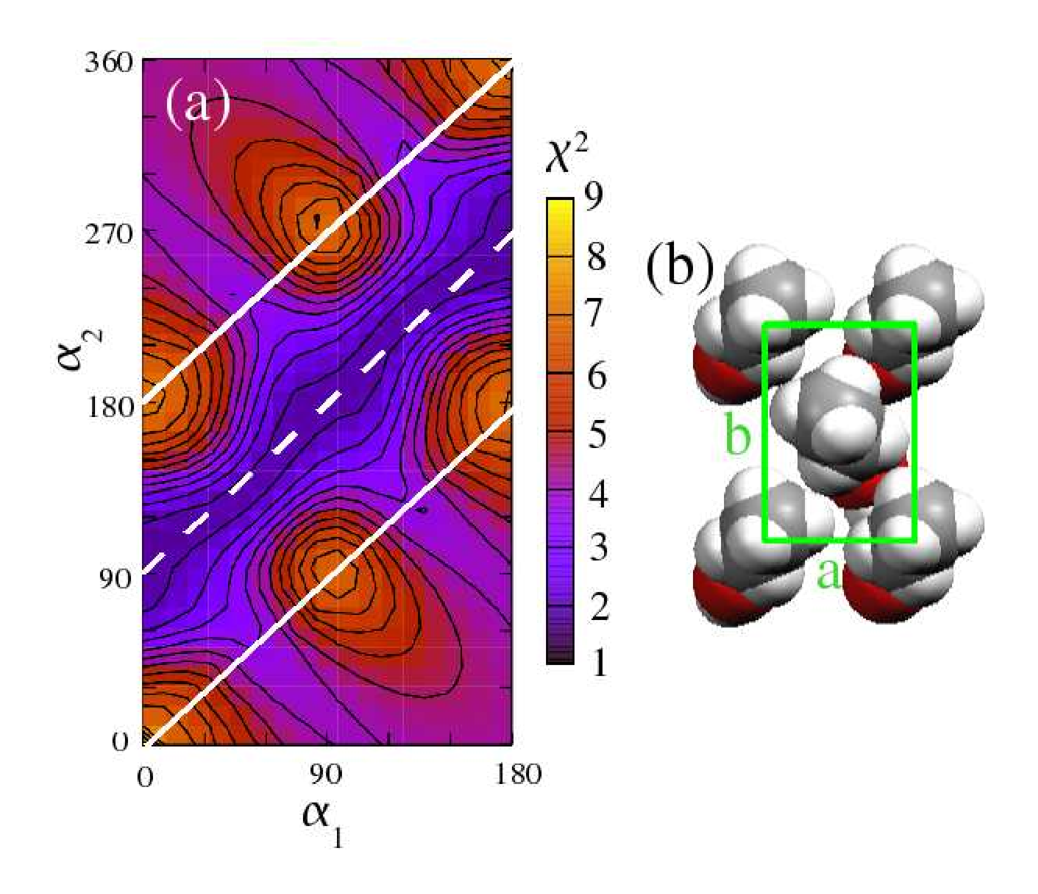


Fig. 5.3 – *Résultats de l'analyse cristallographique de la structure d'un film d'acide arachidique (C_{20}) à T=4.9° C et Π=27.3mN.m^{-1} pour la rotation de l'azimuth des chaînes hydrocarbonées (α_1 pour la première molécule de la maille et α_2 pour la seconde), le χ^2 est représenté en niveaux de couleurs (a). Les lignes blanches pleines encadrent la zone dans laquelle les configurations ne sont pas équivalente (voir la section 4.3.3). La ligne blanche pointillée correspond à la zone de structure Herringbone (HB) $\Delta\alpha$=90° telle que représentée en (b).*

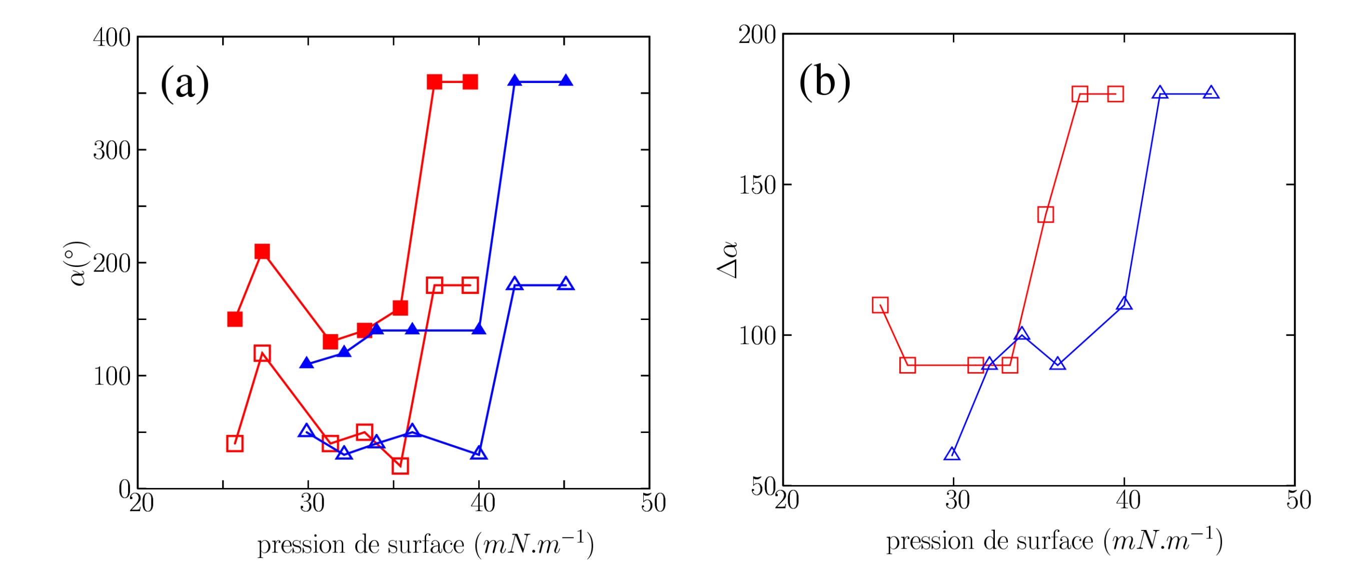


FIG. 5.4 – *(a) Valeurs de α_1 (symboles creux) et α_2 (symboles pleins) ayant obtenu les χ^2 les plus bas en fonction de la pression de surface pour un film d'acide arachidique (C_{20}) à T=4.9°C (carrés) et pour un film d'acide béhénique (C_{22}) à T=16.1°C (cercles). (b) Ecart des valeurs d'azimuth $\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$ pour les valeurs de la figure a en fonction de la pression de surface.*

de surface inférieures à $\Pi = 40mN.m^{-1}$. Pour des pressions de surface supérieures, on observe un changement brutal dans l'orientation de l'angle d'azimuth α. Cette nouvelle structure inattendue est décrite dans la section 5.3.

5.2.3 Rotation des têtes polaires

L'angle de rotation β pour chacune des deux molécules de la maille élémentaire a été analysé en même temps que la rotation des chaînes hydrocarbonées.

La Fig. (5.5)a présente les résultats obtenus pour la rotation de l'angle β_1 en fonction de la rotation de l'angle α_1 dans les mêmes conditions que pour la Fig. (5.3). On observe que les valeurs de χ^2 les plus basses sont obtenues pour $\beta_1 = 0°$ et $\beta_1 = 180°$, ce qui indique clairement une coplanarité des plans de la tête carboxylique et de la chaîne hydrocarbonée. Ce résultat est tout-à-fait conforme à la structure obtenue en volume sur des molécules similaires [55] et indique probablement l'absence d'un réseau de molécules d'eau au contact du film et un pilotage complet de la structure de la phase S par l'organisation des chaînes hydrocarbonées.

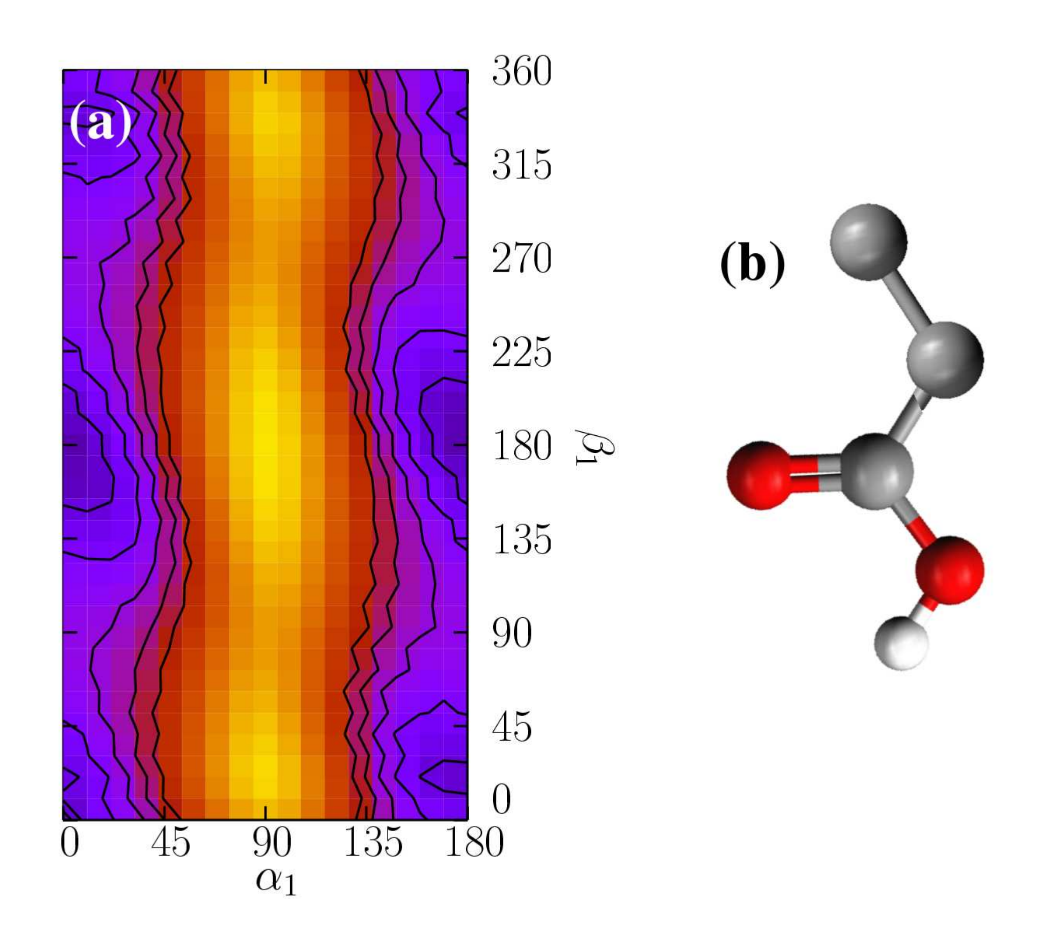


FIG. 5.5 – *Résultats de l'analyse cristallographique de la structure d'un film d'acide arachidique (C_{20}) à T=4.9° C et Π=27.3mN.m^{-1} pour la rotation β_1 de la tête carboxylique de la première molécule de la maille en fonction de la rotation du plan de la chaîne hydrocarbonée α_1, le χ^2 est représenté en niveaux de couleurs (a). Les meilleures valeurs de χ^2 sont obtenues lorsque le la tête polaire est coplanaire avec le plan des chaînes hydrocarbonée, comme indiqué en (b).*

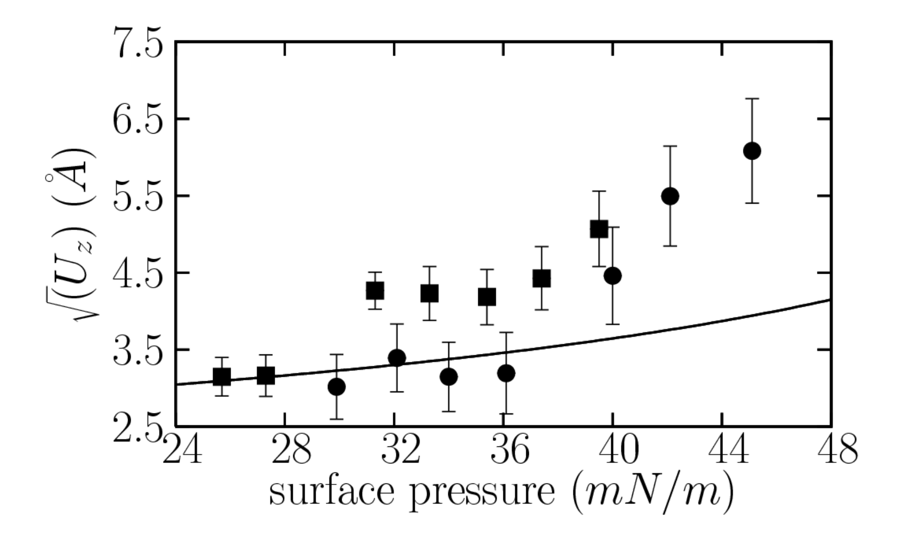


FIG. 5.6 – *Variation du facteur de Debye-Waller vertical $\sqrt{U_z}$ en fonction de la pression de surface en phase S pour l'acide arachidique à T=4.9° C (carrés) et l'acide béhénique à T=16.1° C (cercles). La ligne pleine indique l'effet des ondes capillaires (Eq. (5.1))*

5.2.4 Facteurs de Debye-Waller

La variation des facteurs de Debye-Waller suit le même type de courbes que pour la phase LS [Fig.(5.1)], c'est-à-dire que les χ^2 les plus bas sont obtenus pour des valeurs de $U_{xy} = 0.1 Å^2$ avec ensuite une croissance exponentielle et pour des $U_z \approx 14.1 Å^2$ (soit $\sqrt{U_z} = 3.75 Å$). La Fig. (5.6) présente l'évolution de $\sqrt{U_z}$ au cours de la compression du film. Ces valeurs sont bien plus hautes que celles attendues pour une phase condensée a priori moins soumise au désordre des chaînes liées à la température qu'une phase à plus basse pression de surface (cette stabilité est d'ailleurs mise en évidence dans le plan horizontal par la faible valeur de U_{xy}).

Une explication plausible à cette forte valeur est la présence d'une composante supplémentaire à l'agitation thermique au sein du facteur U_z : l'excitation des ondes capillaires. Il est donc possible de décomposer le facteur de Debye-Waller vertical en $U_z = U_z^S + U_z^{OC}$ avec U_z^S le désordre statique au sein de la chaîne hydrocarbonée et U_z^{OC} la contribution des ondes capillaires dans le domaine considéré suivant l'Eq. (5.1) :

$$U_z^{OC} = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \times \ln \frac{q_{max}}{q_{\min}} \tag{5.1}$$

avec γ la tension de surface, q_{max} et q_{min} les vecteurs d'onde de l'excitation capillaire, q_{max}/q_{min} étant lié à la taille du domaine rapporté à la distance entre les molécules [49].

Si on applique l'Eq. 5.1 à des valeurs $\gamma = 30 mN.m^{-1}$ et $q_{max}/q_{min} = 100$ typiques de la phase S, on obtient une valeur de $U_z^{OC} = 10.0 Å^2$ soit une valeur de $\sqrt{U_z} \approx 3.3 Å$ correspondant aux

valeurs trouvées expérimentalement pour $\Pi < 30mN.m^{-1}$ sur un film d'acide arachidique (C_{20}) et $\Pi < 38mN.m^{-1}$ sur un film d'acide béhénique (C_{22}) [Fig. (5.6)].

5.3 Une nouvelle phase à très haute pression

Lors de l'analyse de la phase S dans la section précédente, nous avons observé de façon directe et sans ambiguité l'existence d'une symétrie $p1g1$ de la maille élémentaire attendue pour une organisation Herringbone des chaînes à des pressions de surface $\Pi < 37mN.m^{-1}$ pour l'acide arachidique (C_{20}) et $\Pi < 41mN.m^{-1}$ pour l'acide béhénique (C_{22}). A des pressions de surface plus élevées, on constate cependant un changement de symétrie dans la maille indiquant l'apparition d'une nouvelle phase à ces très hautes pressions.

La Fig. (5.7)a indique l'ensemble des valeurs de χ^2 obtenues en faisant varier les angles d'azimuth α_1 et α_2 des chaînes hydrocarbonées des deux molécules de la maille élémentaire. On constate une très importante variation par rapport au graphe obtenu pour la phase S en organisation Herringbone [Fig. (5.3)a] : les χ^2 les plus bas sont obtenus pour deux organisations diffrentes des chaînes hydrocarbones $\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1 = 0°$ et $\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1 = 180°$. Ces deux organisations possibles correspondent respectivement aux groupes plans c11m et p2gm (voir l'annexe B) : dans les deux cas, les chaînes hydrocarbonées des deux molécules de la maille élémentaire se placent parallèlement au plan (ac), ce qui confère à la maille trois plans miroirs parallèles au plan (ac) et deux plans de réflexion/glissement, soit parallèles aux plans miroirs (groupe $c11m$) soit perpendiculaires à ces mêmes plans (groupe $p2gm$).

La meilleure correspondance entre la courbe expérimentale et calculée [Fig. 5.8] est obtenue pour une symétrie de type $p2gm$ avec $\alpha_1 = 0°$ et $\alpha_2 = 180°$, soit un résultat cohérent avec les calculs d'énergie de réseau de Kuzmenko et al. [12] [Fig. 4.4 de la section 4.3.2] indiquant une plus faible énergie pour les mailles de symétrie $p2gm$ que pour les mailles de symétrie $c11m$.

La transition de la phase S à cette nouvelle phase de symétrie $p2gm$ est continue. En effet, les plans des chaînes hydrocarbonées effectuent une rotation progressive sur leur axe au cours de la compression, comme on peut le voir sur la Fig. (5.9). On observe une différence de $\approx 5-10mN.m^{-1}$ entre la pression de cette transition pour un film d'acide arachidique (C_{20}, $\Pi_{trans} \approx 36mN.m^{-1}$) et pour un film d'acide béhénique (C_{22}, $\Pi_{trans} \approx 41mN.m^{-1}$) cohérente avec la valeur habituelle de translation sur le diagramme de phase des acides gras en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

L'orientation des têtes polaires dans cette phase est identique à celle obtenue en phase S, c'est-à-dire que le plan des têtes carboxyliques et le plan des chaînes hydrocarbonées sont coplanaires. Les molécules sont de la même façon en conformation tout-trans, la présence d'un quelconque changement

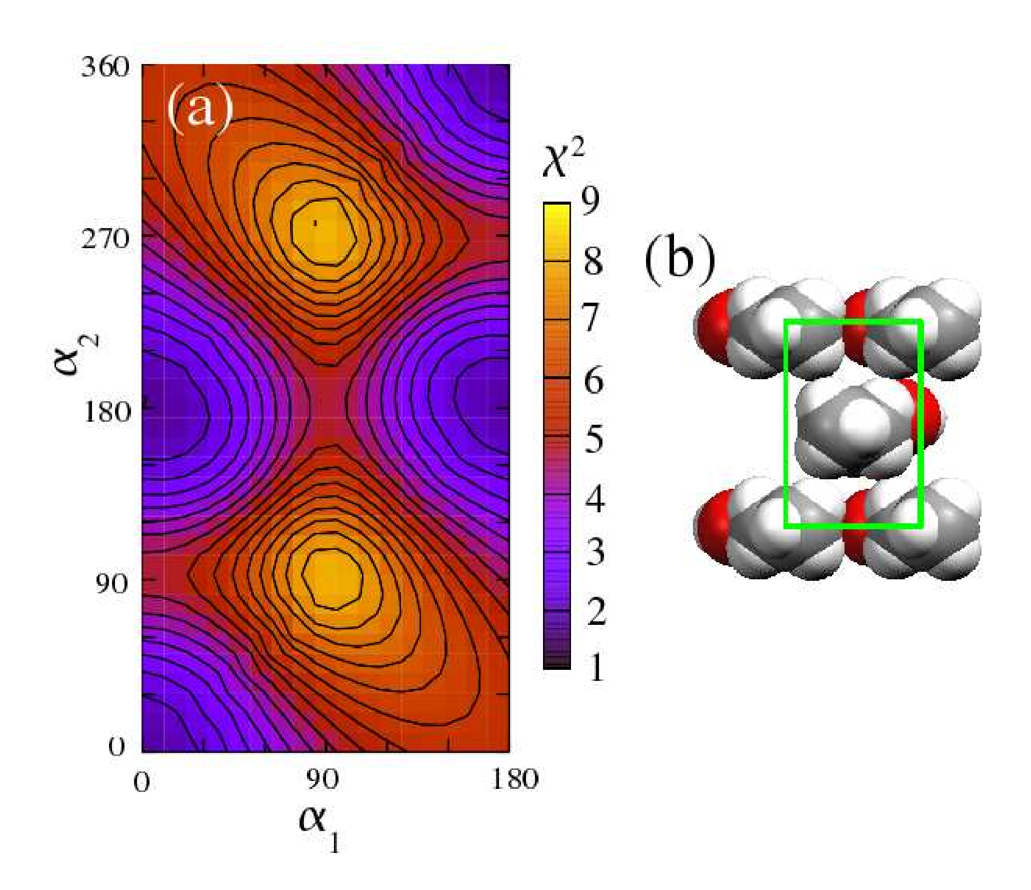


FIG. 5.7 – *Résultats de l'analyse cristallographique de la structure d'un film d'acide arachidique (C_{20}) à T=4.9°C et Π=37.4mN.m^{-1} pour la rotation de l'azimuth des chaînes hydrocarbonées (α_1 pour la première molécule de la maille et α_2 pour la seconde), le χ^2 est représenté en niveaux de couleurs (a). Les lignes blanches pleines encadrent la zone dans laquelle les configurations ne sont pas équivalente (voir la section 4.3.3). La valeur de χ^2 la plus basse est obtenue pour $\Delta\alpha = 180°$ (b).*

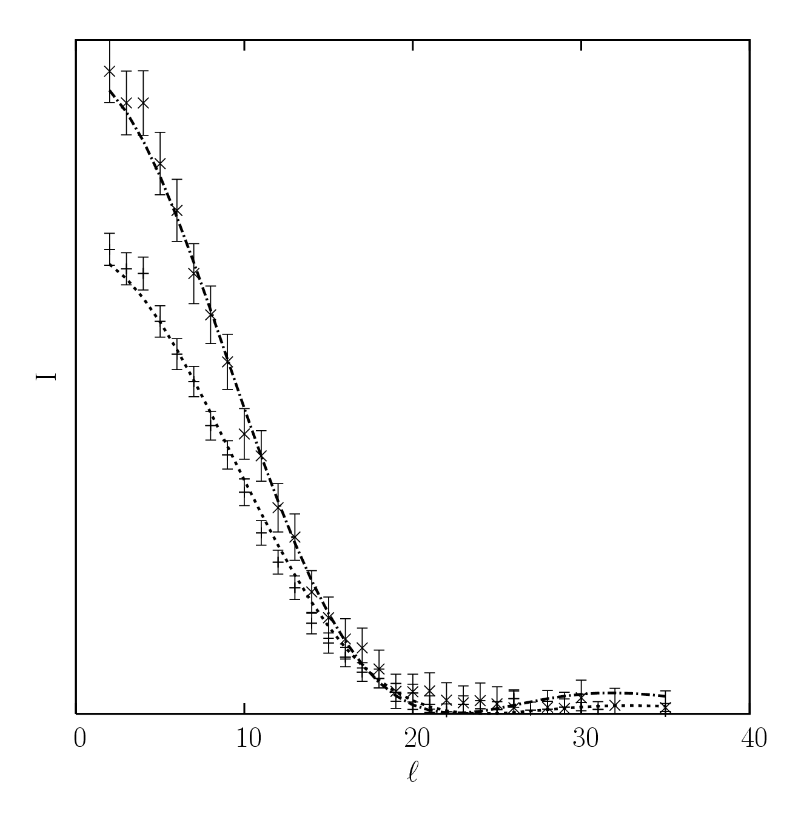


FIG. 5.8 – *Profil expérimental (points) et calculé (ligne pointillée) pour une phase à très haute pression d'acide arachidique (C_{20}) à $\Pi = 37.4 mN.m^{-1}$ et T=4.9°C. La courbe supérieure correspond aux réflexions (02) et la courbe inférieure aux réflexions $(11)(1\bar{1})$. Cet ajustement est obtenu pour $\alpha_1 = 0°$, $\alpha_2 = 180°$, $\beta_1 = 0°$, $\beta_2 = 0°$, $U_{xy} = 0.1 Å^2$ et $U_z = 19.6 Å^2$ ($\sqrt{U_z} = 4.4 Å$) et des molécules en conformation tout-trans.*

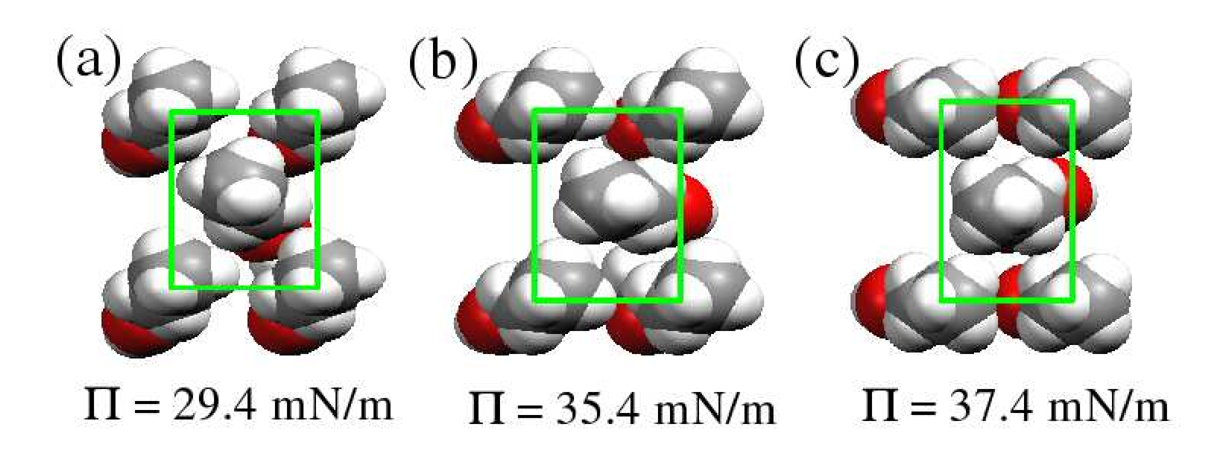


FIG. 5.9 – *Représentation de l'organisation des molécules au cours de la compression. À $\Pi = 29.4 mN.m^{-1}$ $\Delta\alpha = 100°$ (a), À $\Pi = 35.4 mN.m^{-1}$ $\Delta\alpha = 160°$ (b), À $\Pi = 37.4 mN.m^{-1}$ $\Delta\alpha = 180°$ (c).*

de conformation (coude ou défaut gauche) provoquant une hausse du χ^2.

5.4 Phase L"$_2$

Contrairement aux phases analysées précédemment, la phase L"$_2$ est obtenue pour de faibles pressions de surface ainsi qu'une basse température. Il s'agit d'une phase dans laquelle les molécules sont inclinées vers un premier voisin et cristallisées suivant les deux axes du réseau ce qui lui confère une structure quasi-cristalline (voir la section 1.2.2). Par diffraction de rayons x, on obtient deux pics du premier ordre : un pic dégénéré (11)($1\overline{1}$) hors du plan de l'interface et un pic (02) très fin (sa largeur à mi-hauteur est égale à la résolution expérimentale) dans le plan de l'interface.

Nous avons étudié cette phase sur un film d'acide béhénique (C_{22}) à $\Pi = 0.2 mN.m^{-1}$ et T = -2.5°C. Tout d'abord, à partir de l'indexation des pics, on peut calculer les paramètres de maille du film : a = 5.59Å, b = 7.52Å et $\gamma = 90°$ pour une maille à deux molécules. Ensuite, contrairement aux phases LS et S, obtenues à haute pression, nous avons très vite constaté la présence de conformations différentes de la conformation tout-trans parmi une bonne proportion des molécules. Pour tenir compte de ce paramètre, nous avons créé une super-maille de 18 molécules en permettant à chacune d'entre elle de modifier sa conformation pour intégrer un ou deux coudes et un ou deux défauts gauches. Cependant, ce paramètre supplémentaire étant très gourmand en temps de calcul, nous n'avons pu effectuer une analyse exhaustive comme sur les phases à haute pression ; nous avons donc utilisé la méthode du recuit simulé (décrite dans la section 4.4.2) pour déterminer dans un intervalle de temps raisonnable l'ensemble de paramètres nous procurant le χ^2 le plus bas.

La Fig. (5.10) indique la courbe obtenue avec les meilleurs paramètres pour un $\chi^2 = 4.95$. On remarque tout d'abord que les valeurs des facteurs de Debye-Waller dans le plan de l'interface sont plus élevées que dans les phases à haute pression ($U_x = 2.7 Å^2$ et $U_y = 1.1 Å^2$) tandis que le facteur de Debye-Waller vertical U_z devient considérablement moins élevé ($U_z = 0.4 Å^2$). Ces paramètres impliquent probablement une réduction de la taille des cristallites, les rendant moins sensibles aux fluctuations des ondes capillaires (d'où la faible valeur de U_z) mais plus facilement soumis à un léger mouvement dans le plan de l'interface.

Si on se penche maintenant sur l'organisation et la structure des chaînes hydrocarbonées et des têtes carboxyliques, la Fig. (5.11) montre la représentation moléculaire à l'aide du logiciel Mercury [59] des résultats obtenus par notre analyse du film en phase L"$_2$ pour les paramètres θ, α_1, α_2, β_1, β_2 et les modifications de conformation des molécules. Le χ^2 le plus bas est obtenu pour des valeurs d'angle d'inclinaison $\theta = 25.1°$ et d'azimuth α des chaînes carbonées $\alpha_1 = 115°$ et $\alpha_2 = 250°$. L'angle obtenu entre l'axe des chaînes carbonées est de $\Delta\alpha = 45°$ avec une symétrie de type $p1g1$

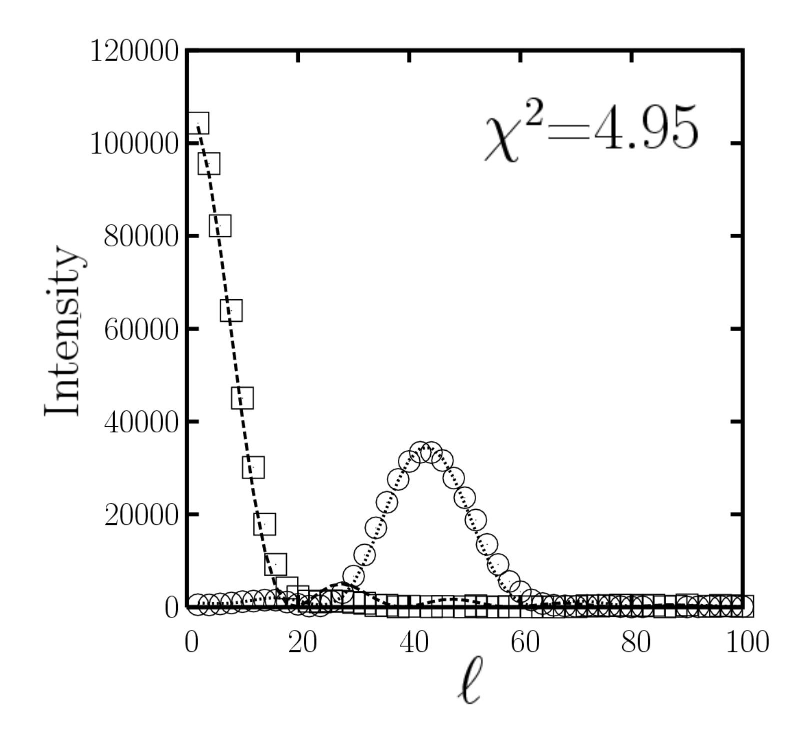


FIG. 5.10 – *Profil expérimental (points) et calculé (ligne pointille) pour une phase L"$_2$ d'acide béhénique (C_{22}) à $\Pi = 0.2 mN.m^{-1}$ et T=-2.5°C. La courbe supérieure (carrés) correspond aux réflexions (02) et la courbe inférieure (cercles) aux réflexions (11)($1\bar{1}$). Cet ajustement est obtenu pour $\alpha_1 = 115°$, $\alpha_2 = 250°$, $\beta_1 = 200°$, $\beta_2 = 315°$, $U_x = 2.7 Å^2$, $U_y = 1.1 Å^2$ et $U_z = 0.4 Å^2$ et de nombreuses molécules présentant des conformations différentes.*

[Fig. (5.11)a]. Ce résultat ne confirme pas l'organisation herringbone supposée de la phase $L"_2$ [14, 60] mais indique une organisation de type Pseudo-Herringbone. L'angle de rotation des têtes polaires, quant-à lui, prend les valeurs $\beta_1 = 200°$ et $\beta_2 = 315°$: si la première tête polaire s'écarte peu de l'axe de la chaîne hydrocarbonée, la seconde par contre se place de façon à former un angle de 45° avec la chaîne [Fig. (5.11)b]. Finalement, l'observation des conformations des différentes chaînes indique de très nombreux coudes : 50% des molécules (9 molécules sur 18 molécules dans la super-maille) ont une conformation différente de la conformation tout-trans mais jamais plus d'un seul coude ou défaut gauche par molécule [Fig. 5.11c et d]. On remarque de plus que les modifications de conformation sont toujours situées sur les carbones C_{14} et au-delà et jamais sur les carbones en bas de la chaîne.

La présence de nombreux changements de conformation en bout de chaînes semble indiquer que ces dernières jouent un rôle bien moins important dans l'organisation des molécule à l'interface que dans les phases condensées (dans lesquels les chaînes sont toutes en conformation tout-trans). On peut alors aisément supposer que l'orientation des têtes carboxyliques joue un rôle majeur dans l'organisation de la maille élémentaire. Cette hypothèse est confirmée par une orientation des têtes différente de celle obtenue pour les phases condensées, et déviant de la coplanarité obtenue pour les molécules similaires solubles [55]. L'absence de l'organisation Herringbone attendue peut aussi être expliquée par le rôle des têtes polaires : en effet, l'organisation Herringbone a été déterminée en tenant uniquement compte de l'encombrement des chaînes hydrocarbonées dans la maille [14] et en comparant les paramètres de la maille avec des structures tridimensionnelles sans tenir compte d'un effet de la tête carboxylique.

L'orientation des têtes polaires ainsi que leur rôle dans l'organisation des molécules de la maille élémentaire sont sans doute dûs à la présence d'un réseau organisé de l'eau au contact de la monocouche (via des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les fonctions carboxyle). L'hypothèse de l'existence de ce réseau dans les films en phase inclinée a déjà été évoquée par différents auteurs [23] mais notre détermination précise de la position des têtes carboxyliques pourrait permettre de caractériser ce réseau de liaisons hydrogènes.

5.5 Phase L_2

La phase L_2 est une phase à plus haute température que la phase $L"_2$ et présente comme elle des molécules inclinées à la surface de l'eau vers un premier voisin. Par diffraction de rayons x sous incidence rasante, on obtient deux pics du premier ordre : un pic dégénéré $(11)(1\bar{1})$ hors du plan de l'interface et un pic (02) dans le plan de l'interface.

Nous avons étudié cette phase pour trois longueurs de chaîne d'acide gras différentes au cours

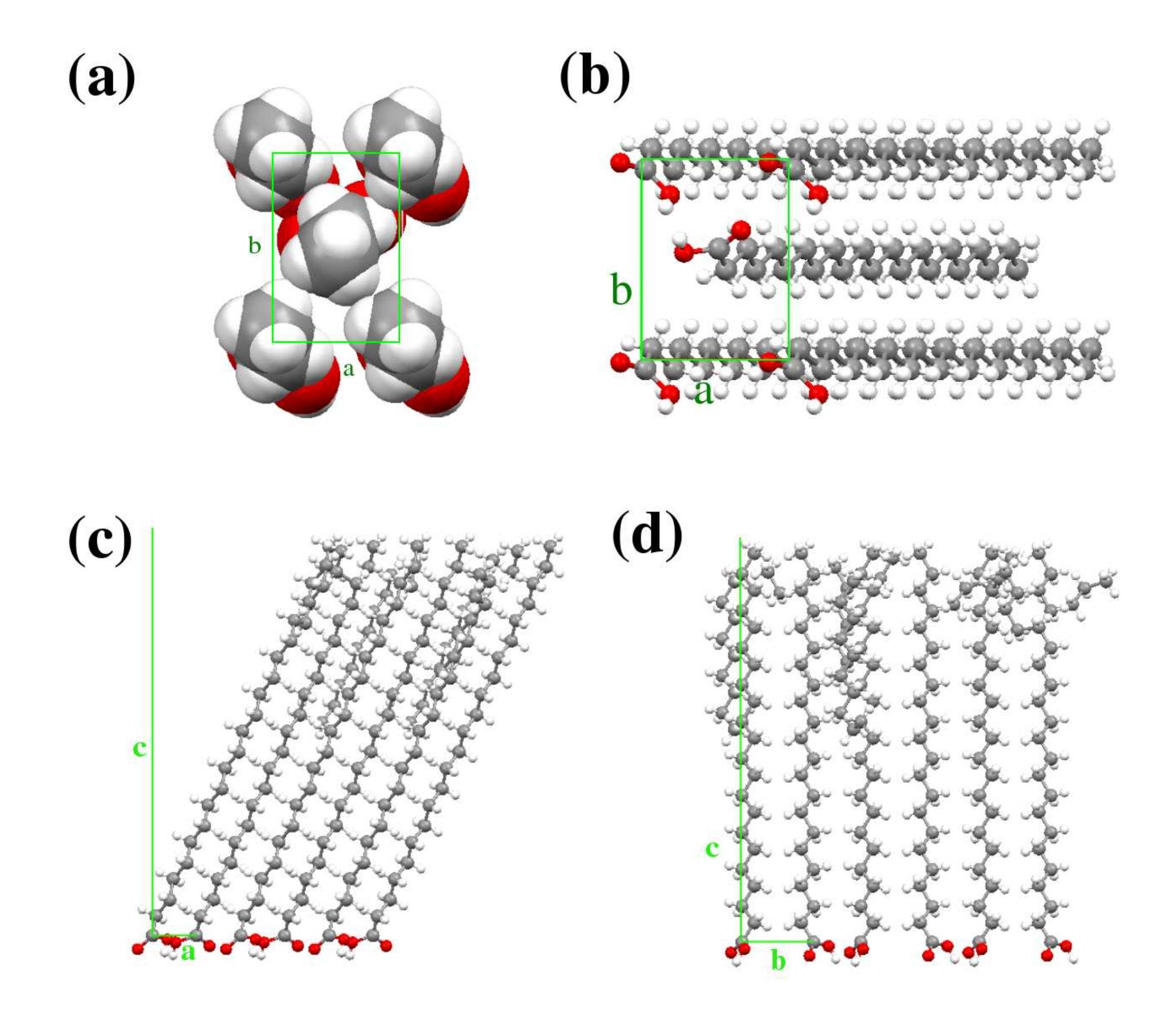


FIG. 5.11 – *Représentation moléculaires des résultats obtenus sur l'organisation et la structure des molécule d'un film d'acide béhénique (C_{22}) en phase L"$_2$ à $\Pi = 0.2mN.m^{-1}$ et T=-2.5°C. (a) Projection dans la maille transverse vue du dessus avec $\alpha_1 = 115°$ et $\alpha_2 = 250°$. (b) Projection dans la maille vue du dessous avec $\beta_1 = 200°$ et $\beta_2 = 315°$. (c) Projection suivant le paramètre b de la super-maille de 18 molécules pour l'analyse des différentes conformations des chaînes. Les molécules sont inclinées d'un angle de $\theta = 25.1°$ vers un premier voisin. (d) Projection suivant le paramètre a de la super-maille de 18 molécules pour l'analyse des différentes conformation des chaînes. Pour plus de lisibilité, les molécules repésentées sur les figures a et b ont été prises en conformation tout-trans.*

de la compression : l'acide béhénique (C_{22}) à 13°C de $\Pi = 1.1mN.m^{-1}$ à $11.9mN.m^{-1}$, l'acide myristique (C_{14}) à 0°C de $\Pi = 2.0mN.m^{-1}$ à $14.0mN.m^{-1}$ et l'acide pentadécanoique (C_{15}) à 0.5° de $\Pi = 1.0mN.m^{-1}$ à $10.0mN.m^{-1}$. De même que pour l'étude de la phase L"$_2$, nous avons constaté la présence de conformations de chaîne diverses au sein du film. Pour tenir compte de ce paramètre, nous avons considéré une super-maille de 18 molécules et utilisé la méthode du recuit simulé (voir la section 4.4.2) pour déterminer le χ^2 le plus bas.

5.5.1 Monocouche d'acide béhénique (C_{22})

De même que pour la phase L"$_2$, de nombreuses molécules de la monocouche présentent des coudes. Nous avons donc analysé une super-maille de 18 molécules - chacune d'entre elles pouvant intégrer un ou deux coudes et un ou deux défauts gauches - et déterminé le meilleur χ^2 par la méthode de recuit simulé (voir la section 4.4.2).

Le tableau (5.1) présente les résultats obtenus pour l'angle d'inclinaison θ des molécules, les angles d'azimuth α_1 et α_2 des chaînes hydrocarbonées ainsi que les angles de rotation β_1 et β_2 des têtes polaires . On voit sur la Fig. (5.12), qui reprend ces résultats, l'évolution des paramètres au cours de la compression. Pour $\Pi < 11.9mN.m^{-1}$, $\Delta\alpha = 55°$, soit un angle légèrement inférieur à celui déterminé par Kaganer et al. [60] pour l'organisation pseudo-herringbone. On voit cependant une évolution de ces paramètres au cours de la compression pour finalement aboutir à une organisation de type herringbone ($\Delta\alpha = 90°$) lorsque le film approche de la transition avec la phase L'$_2$ ($\Pi_t = 12.1mN.m^{-1}$) [Fig. 5.12a]. On observe une évolution similaire des paramètres de rotation de la tête polaire : à $\Pi = 1.1mN.m^{-1}$, le plan de la tête polaire dévie de l'axe de la chaîne hydrocarbonée de 50° pour la molécule 1 ($\beta_1 = 230°$) et de 65° pour la molécule 2 ($\beta_2 = 65°$) [Fig. 5.12b]. Au cours de la compression, cet écart par rapport à l'axe de la chaîne hydrocarbonée se réduit et à $\Pi = 9.9mN.m^{-1}$ et $\Pi = 11.9mN.m^{-1}$ les plans de la tête polaire et de la chaîne hydrocarbonée sont pratiquement coplanaires comme dans les phases condensées.

Ces modifications de paramètres au cours de la compression, en particulier le changement d'orientation des têtes polaires, semblent indiquer que l'organisation du film est essentiellement contrôlée par les têtes polaires comme cela avait déjà été suggéré par des études de compressibilité [13].

Si on s'intéresse à présent aux valeurs des facteurs de Debye-Waller U_x, U_y et U_z indiqués dans le bas du tableau (5.1), on constate tout d'abord qu'en dehors des paramètres pour $\Pi = 1.1mN.m^{-1}$ ces facteurs varient très peu au cours de la compression. Pour l'ensemble des Π, la valeur de U_x est plus grande que celle de U_y, ce qui est cohérent avec un axe de cristallisation suivant le paramètre b de la maille élémentaire ; cette tendance est cependant moins marquée que pour la phase L"$_2$ décrite

dans la section 5.4.

TAB. 5.1 – *Résultat de l'analyse d'un film d'acide béhénique (C_{22}) en phase L_2 à T=13°C au cours de la compression.*

Pression de surface ($mN.m^{-1}$)	a (Å)	b (Å)	θ (°)	α_1 (°)	α_2 (°)	$\Delta\alpha$ (°)	β_1 (°)	β_2 (°)	χ^2
1.1	5.286	8.798	32.2	125	180	55	230	65	3.74
4.9	5.119	8.764	27.9	135	195	60	195	140	4.79
9.9	4.952	8.730	24.9	145	210	65	180	170	2.66
11.9	4.935	8.756	22.0	165	255	90	170	165	8.36

Pression de surface ($mN.m^{-1}$)	U_x ($Å^2$)	U_y ($Å^2$)	U_z ($Å^2$)
1.1	2.1	1.0	0.7
4.9	3.0	2.3	0.6
9.9	2.9	2.5	0.6
11.9	3.0	2.3	0.6

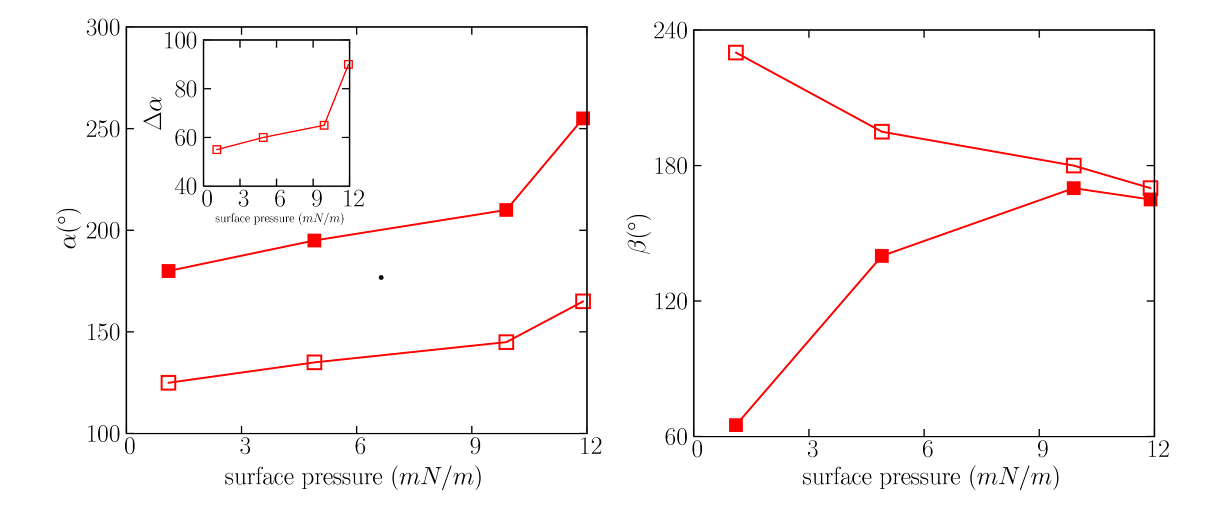


FIG. 5.12 – *Evolution au cours de la compression des paramètres α_1 et α_2 (figure de gauche) ainsi que β_1 et β_2 (figure de droite) suivant les paramètres définis dans le tableau (5.1). Les carrés vides indiquent α_1 et β_1 et les carrés pleins α_2 et β_2. L'insert de la figure de gauche indique $\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$ au cours de la compression.*

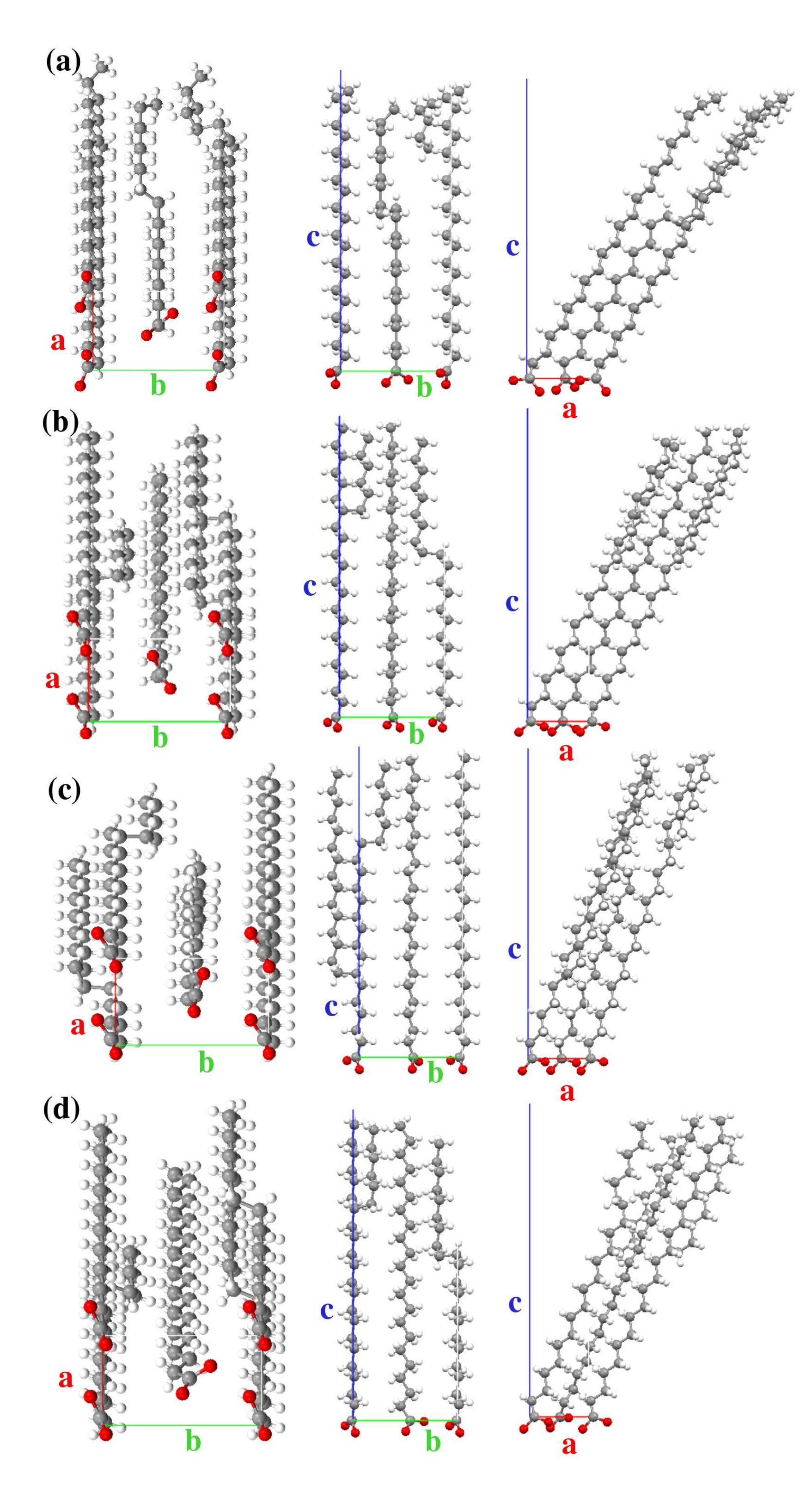


FIG. 5.13 – *Représentation des mailles obtenues avec les paramètres du tableau (5.1) pour un film d'acide béhénique à T=13°C au cours de la compression. (a)* $\Pi = 1.1\text{mN.m}^{-1}$ *; (b)* $\Pi = 4.9\text{mN.m}^{-1}$ *(c)* $\Pi = 9.9\text{mN.m}^{-1}$ *; (c)* $\Pi = 11.9\text{mN.m}^{-1}$

De façon tout aussi comparable à la phase L"$_2$, les valeurs de U_x et U_y sont plus élevée que dans les phases à haute pression ($U_x \approx 3.0 Å^2$ et $U_y \approx 2.5 Å^2$) tandis que U_z est beaucoup plus faible ($U_z \approx 0.6 Å^2$) ; la phase L_2 de l'acide béhénique présente donc probablement des cristallites plus petits que ceux de la phase S soumis à un léger mouvement dans le plan de l'interface mais moins sensibles aux fluctuations des ondes capillaires.

Finalement, nous nous sommes intéressés aux modifications de conformation des chaînes au sein de la super-maille de 18 molécules. La Fig. (5.13) donne une représentation à l'aide du logiciel Mercury [59] de la structure des molécules au sein de la maille obtenue par l'analyse. On constate une grande proportion de coudes au sein des chaînes : on observe en moyenne 50% de molécules possédant un seul coude situé plutôt en bout de chaîne, bien que quelques rares coudes soient présents à des positions inférieures à C_{15}.

L'ensemble de ces données obtenu sur la phase L_2 de l'acide béhénique au cours de la compression est comparable à ce que nous avons observé sur la phase L"$_2$ (section 5.4). Elle aussi inclinée et à basse pression, ainsi l'orientation des têtes polaires joue vraisemblablement un rôle majeur dans l'organisation et la structure de la maille élémentaire. En effet, pour de basses pressions de surface ($\Pi < 6.0 mN.m^{-1}$), le plan du groupement carboxylique possède un angle très marqué avec celui de la chaîne hydrocarbonée tandis que pour les pressions proches de la transition avec la phase L'$_2$, les deux plans approchent de la coplanarité typique des phases condensées. La présence de nombreux coudes dans les chaînes vient aussi étayer cette hypothèse ; en effet, les chaînes ne peuvent disposer d'une liberté de conformation aussi importante que si elles jouent un faible rôle dans l'organisation des molécules.

5.5.2 Monocouches d'acide myristique (C_{14}) et pentadécanoique (C_{15})

Nous avons étudié la structure d'un film d'acide myristique (C_{14}) à T=2.0°C et d'un film d'acide pentadécanoique (C_{15}) à T=0.2°C au cours de la compression. A ces températures, on s'attend à ce que ces deux monocouches soient en phase L_{2h} avec une organisation pseudo-herringbone des molécules. Nous avons vu dans l'analyse de la phase L_2 de l'acide béhénique (C_{22}) que les têtes carboxyliques jouent un rôle prépondérant dans l'organisation des molécules de cette phase, contrairement aux phases à haute pression (comme la phase S). Les chaînes des acides myristique et pentadécanoique étant plus courtes que celles de l'acide béhénique, on peut supposer que l'analyse sera plus sensible à l'environnement proche de l'interface et donc à l'influence des têtes hydrophiles. De plus, ces deux acides gras présentent des longueurs de chaîne très proches avec comme

différence majeure la parité ou non du nombre d'atomes de carbone ; nous nous intéresserons donc aux différences entre ces deux systèmes.

De même que pour l'acide béhénique, nous avons analysé une super-maille de 18 molécules pour disposer d'une statistique suffisante quant aux différences de conformation entre les molécules. Nous avons permis à chacune des molécules de cette super-maille de prendre soit une conformation tout-trans, soit d'intégrer un ou deux coudes ou défauts gauches. Nous avons finalement déterminé le χ^2 le plus bas par la méthode du recuit simulé (voir la section 4.4.2).

Le tableau (5.2) indique les paramètres obtenus pour l'analyse du film d'acide myristique (C_{14}) à $\Pi = 2,\ 8\ et\ 12 mN.m^{-1}$. Le tableau (5.3) indique, quant à lui les paramètres obtenus pour l'analyse du film d'acide pentadécanoique (C_{15}) à $\Pi = 1,\ 4\ et\ 10 mN.m^{-1}$. Les Fig. (5.14) et (5.15) présentent les courbes expérimentales et calculées ainsi que les représentations par le logiciel Mercury [59] de la maille élémentaire obtenue par l'analyse.

Organisation des chaînes hydrocarbonées

On constate tout d'abord que l'angle d'inclinaison des chaînes varie sensiblement au cours de la compression, sur l'acide myristique (C_{14}) de $\theta = 23.6°$ pour $\Pi = 2.0 mN.m^{-1}$ à $\theta = 11.6°$ pour $\Pi = 12.0 mN.m^{-1}$ et sur l'acide pentadécanoique (C_{15}) de $\theta = 21.4°$ pour $\Pi = 1.0 mN.m^{-1}$ à $\theta = 13.9°$ pour $\Pi = 10.0 mN.m^{-1}$. Ces angles d'inclinaison sont comparables entre les deux longueurs de chaîne proches tandis qu'ils sont d'une dizaine de degrés inférieurs à ceux que l'on observe sur l'acide béhénique pour des pressions du même ordre [voir le tableau (5.1)].

Si on observe à présent les conformations des chaînes au sein de la super-maille, on constate sur les représentations par le logiciel Mercury des Fig. (5.14) et (5.15) que de nombreuses chaînes présentent un coude. A $\Pi = 2.0 mN.m^{-1}$, 75% des molécules du film d'acide myristique (C_{14}) ont un coude dans leur chaîne. Pour les pressions de surface supérieures, ainsi que pour l'ensemble des résultats de l'acide pentadécanoique (C_{15}), cette proportion descend à 50% - soit une valeur identique à celle obtenue sur l'acide béhénique. Les chaînes étant courtes, les coudes peuvent être situés à n'importe quel endroit de la chaîne, y compris proche du C_1. Cette proportion de conformations différentes du tout-trans confirme les résultats obtenus sur l'acide béhénique, c'est-à-dire que les chaînes semblent intervenir très peu dans l'organisation de la phase L_2.

Finalement, nous avons étudié l'azimuth α des chaînes hydrocarbonées. On constate tout d'abord qu'à $\Pi = 2.0\text{mN.m}^{-1}$ les azimuths α_1 et α_2 des chaînes du film d'acide myristique (C_{14}) présentent une rotation partielle autour de leur axe de 25°. On ne retrouve pas cette rotation partielle pour les pressions de surface supérieures, ni sur le film d'acide pentadécanoique (C_{15}). De plus, la différence d'angle

TAB. 5.2 – *Résultat de l'analyse d'un film d'acide myristique (C_{14}) en phase L_2 à T=2.0°C au cours de la compression.*

Pression de surface (mN.m^{-1})	a (Å)	b (Å)	θ (°)	α_1 (°)	α_2 (°)	$\Delta\alpha$ (°)	β_1 (°)	β_2 (°)	χ^2
2.0	5.298	8.508	23.6	[112-137]	[222-247]	70	170	310	6.93
8.0	5.114	8.470	18.6	355	210	35	270	150	4.95
12.0	5.114	8.470	11.6	0	225	45	270	260	23.61
	U$_x$ (Å^2)		U$_y$ (Å^2)		U$_z$ (Å^2)				
2.0	0.3		0.3		0.9				
8.0	0.2		0.2		1.2				
12.0	0.2		0.1		1.5				
	position de O_1				position de O_2				
2.0	0.60**a'**+0.06**b'**				0.18**a'**+0.14**b'**				
8.0	0.35**a'**+0.34**b'**				0.01**a'**+0.17**b'**				
12.0	0.28**a'**+0.33**b'**				0.93**a'**+0.20**b'**				

TAB. 5.3 – *Résultat de l'analyse d'un film d'acide pentadécanoique (C_{15}) en phase L_2 à T=0.5°C au cours de la compression.*

Pression de surface (mN.m^{-1})	a (Å)	b (Å)	θ (°)	α_1 (°)	α_2 (°)	$\Delta\alpha$ (°)	β_1 (°)	β_2 (°)	χ^2
1.0	5.218	8.496	21.4	330	210	50	220	220	7.05
4.0	5.124	8.474	19.7	180	0	0	350	60	7.26
10.0	4.966	8.417	13.9	185	0	5	210	80	2.95
	U$_x$ (Å^2)		U$_y$ (Å^2)		U$_z$ (Å^2)				
1.0	0.2		0.2		0.6				
4.0	0.6		0.3		0.3				
10.0	0.2		0.1		0.8				
	position de O_1				position de O_2				
1.0	0.08**a'**+0.47**b'**				0.16**a'**+0.42**b'**				
4.0	0.05**a'**+0.69**b'**				0.32**a'**+0.25**b'**				
10.0	aucun atome d'oxygène dans la maille								

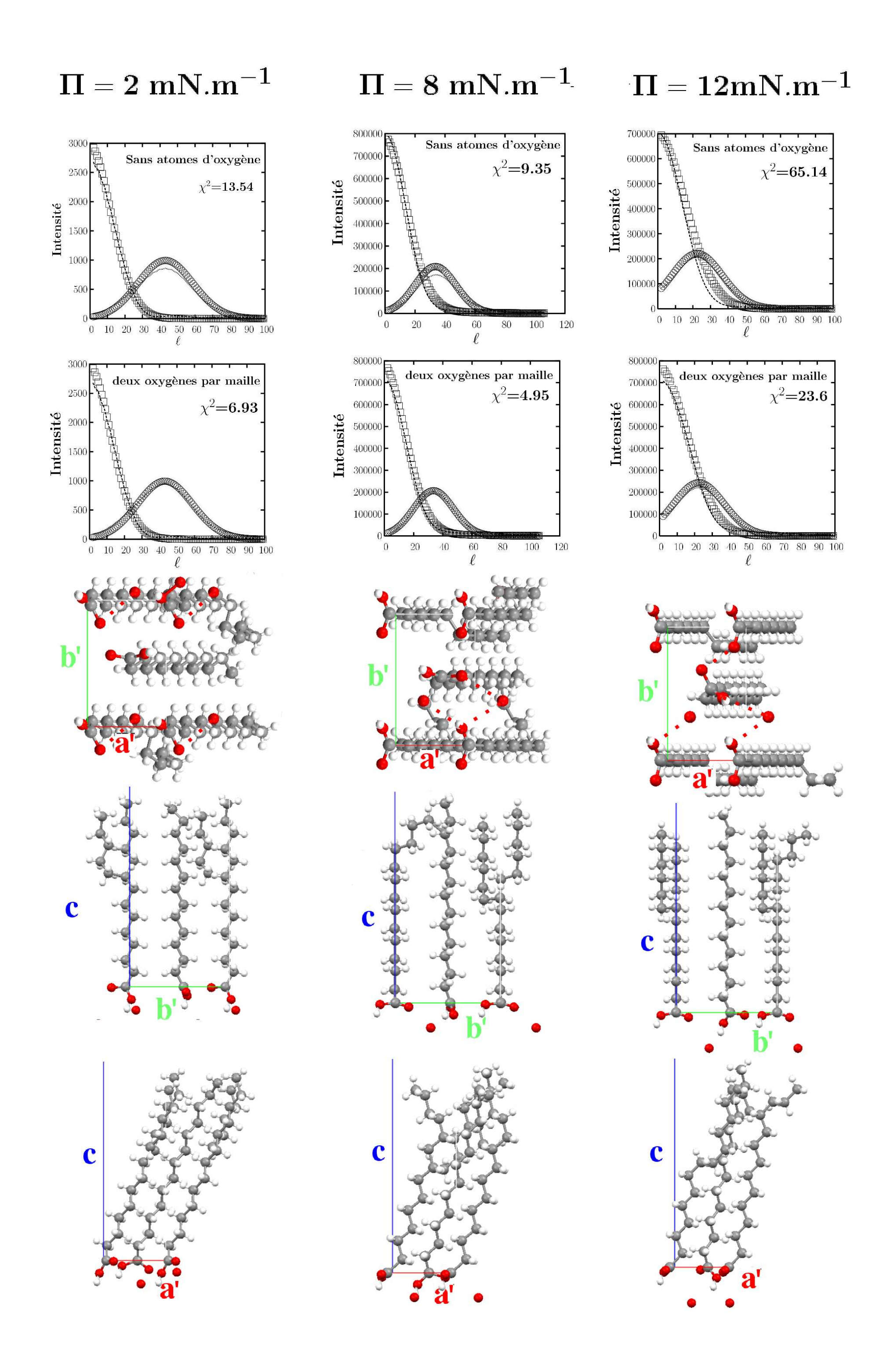


FIG. 5.14 – *Résultats obtenus sur un film d'acide myristique (C_{14}) à T=2.0°C au cours de la compression avec les paramètres du tableau (5.2). En haut une repésentation des courbes expérimentales (carrés) et calculées (lignes) en absence ou en présence d'atomes d'oxygène dans la maille. En bas, représentations avec le logiciel Mercury [59] de la maille donnant la meilleure valeur de χ^2.*

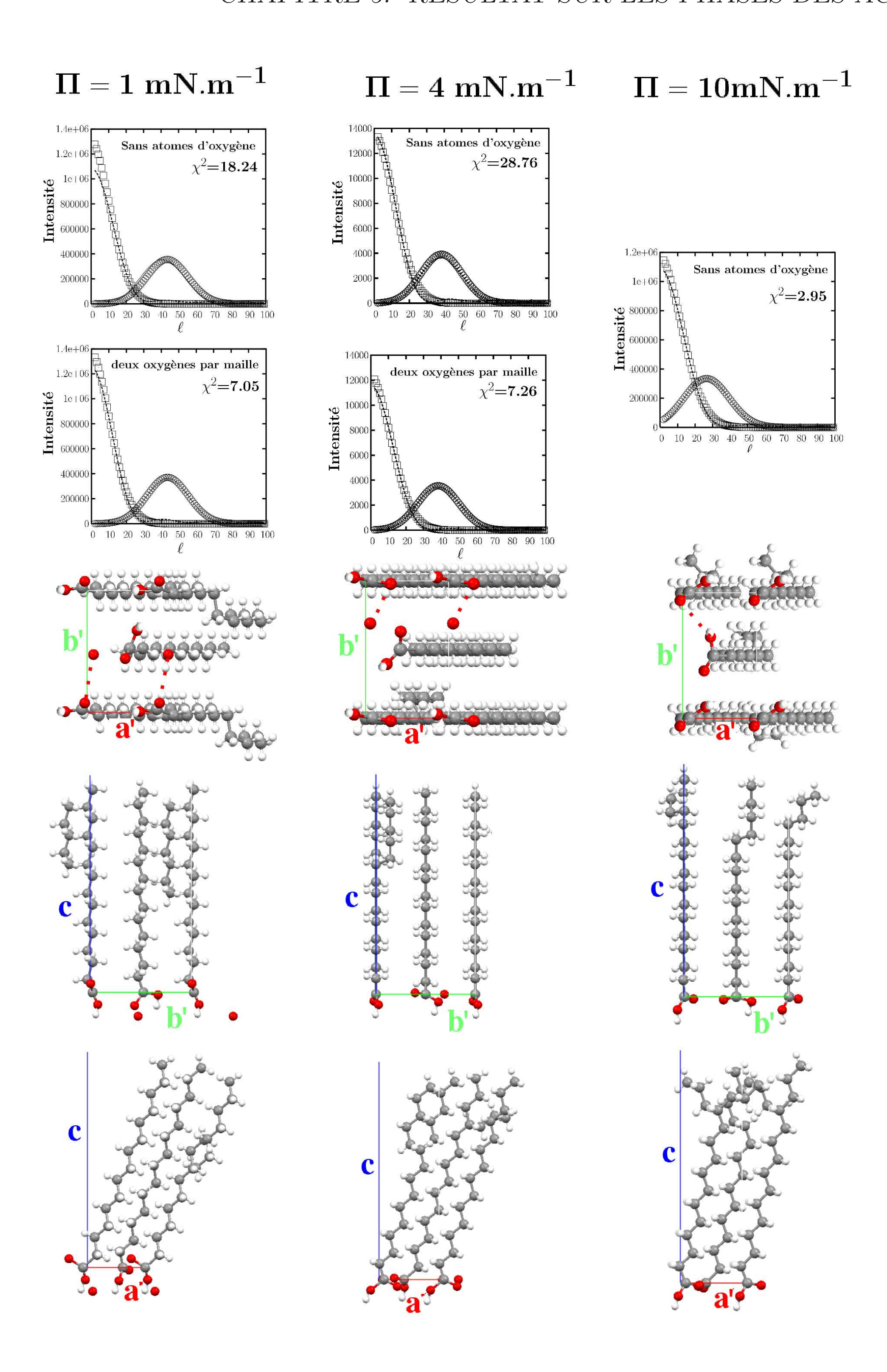


FIG. 5.15 – *Résultats obtenus sur un film d'acide pentadécanoique (C_{15}) à T=0.5°C au cours de la compression avec les paramètres du tableau (5.3). En haut une repésentation des courbes expérimentales (carrés) et calculées (lignes) en absence ou en présence d'atomes d'oxygène dans la maille. En bas, représentations avec le logiciel Mercury [59] de la maille donnant la meilleure valeur de χ^2.*

d'azimuth entre les deux molécules de la maille est de $\alpha_2 - \alpha_1 = 70°$ soit une valeur intermédiaire entre les organisations herringbone et pseudo-herringbone définies par Kaganer et al. [60]. Le χ^2 obtenu pour cette analyse ($\chi^2 = 6.93$) n'est pas très élevé, aussi pouvons-nous avoir confiance dans ces paramètres pourtant significativement différents de ceux obtenus pour des pressions plus importantes sur le même film. A $\Pi = 8.0\ et\ 12.0mN.m^{-1}$, la différence des azimuths $\Delta\alpha = 35°\ et\ 45°$ est proche de l'organisation pseudo-herringbone. De plus, l'une des molécules est parallèle au vecteur **a** de la maille élémentaire ($\alpha_1 \approx 0°$), valeur que nous avons déjà observée sur le film d'acide béhénique en phase L_2.

A $\Pi = 1.0mN.m^{-1}$, les molécules du film d'acide pentadécanoique (C_{15}) présentent une différence entre les angles d'azimuth de $\Delta\alpha = 50°$, soit une valeur légèrement supérieure à celle que l'on observe pour l'organisation pseudo-herringbone. Pour les pressions de surface supérieures, les molécules s'arrangent parallèlement les unes aux autres, de la même façon que dans la phase à très haute pression $p2gm$ (voir la section 5.3).

Facteurs de Debye-Waller

On constate tout d'abord que les facteurs de Debye-Waller dans le plan de l'interface U_x et U_y sont très faibles pour les deux films, ainsi la plus haute valeur observée est $U_x = 0.6Å^2$ pour l'acide pentadécanoique à $\Pi = 4.0mN.m^{-1}$. Ces valeurs sont inférieures à celles que nous avons obtenues sur l'acide béhénique en phase L_2.

La composante verticale U_z du facteur de Debye-Waller est légèrement plus élevée pour le film d'acide myristique (C_{14}) avec une valeur moyenne de $U_z = 1.2Å^2$, que pour le film d'acide pentadécanoique (C_{15}) avec une valeur moyenne de $U_z = 0.5Å^2$. Ces valeurs sont assez proches de celles obtenues sur l'acide béhénique qui présentait une moyenne de $U_z = 0.6Å^2$.

Ces deux films de molécules à chaînes courtes semblent donc moins sensibles que le film d'acide béhénique aux mouvements dans le plan de l'interface. De plus, il est probable que les domaines formés soient très petits et rendent donc le film peu sensible aux fluctuations des ondes capillaires, contrairement aux phases à haute pression.

Têtes polaires et molécules d'eau

Dans un premier temps, nous avons analysé ces films en utilisant un modèle comprenant uniquement les molécules d'acide gras. Cependant, l'analyse ne s'est alors jamais révélée très performante, et les χ^2 étaient très supérieurs à ceux de la phase L_2 de l'acide béhénique. Les courbes obtenues sont représentées sur les Fig. (5.14) et (5.15) en haut. On constate que le profil calculé est très différent du profil expérimental, même après un temps de calcul important. En particulier, la largeur à mi-

hauteur des pics indique une épaisseur de la couche de l'ordre de $21\mathring{A}$ pour l'acide myristique C_{14} et de $22\mathring{A}$ pour l'acide pentadécanoique C_{15}. Or, la hauteur d'une molécule d'acide gras est de l'ordre de $(n+1) \times 1.29\mathring{A}$ soit pour l'acide myristique $19.3\mathring{A}$ et pour l'acide pentadécanoique $20.6\mathring{A}$. Un élément d'à peu près $1.5\mathring{A}$ d'épaisseur manque donc à la monocouche pour obtenir l'épaisseur totale calculée par diffraction de rayons x sous incidence rasante.

Ce n'est qu'après l'ajout de deux molécules d'eau dans le modèle, simulées par des atomes d'oxygène (la densité électronique des atomes d'hydrogène étant très faible) à une profondeur de $2\mathring{A}$ que l'analyse s'est révélée meilleure avec des χ^2 globalement du même ordre que ceux obtenus sur l'acide béhénique [Fig. (5.14) et (5.15) en dessous des précédentes]. Il semble donc que, comme nous l'avions suspecté, la faible longueur des chaînes rende notre analyse très sensible à l'environnement des têtes polaires, jusqu'à la présence de molécules d'eau qui leur seraient liées par des liaisons hydrogène.

En ce qui concerne l'orientation du plan des têtes polaires, on constate qu'il s'écarte sensiblement de l'axe de la chaîne hydrocarbonée pour l'ensemble des films considérés. Ainsi, sur le film d'acide myristique à $\Pi = 2.0 mN.m^{-1}$, le plan de la tête polaire dévie de l'axe de la chaîne hydrocarbonée de 10° pour la molécule 1 ($\beta_1 = 170°$) et de 50° pour la molécule 2 ($\beta_2 = 310°$). Cet écart devient de plus en plus marqué au cours de la compression avec, à $\Pi = 8.0 mN.m^{-1}$ une déviation de 90° de la chaîne de la molécule 1 ($\beta_1 = 270°$) et une déviation de 30° de la chaîne de la molécule 2 ($\beta_2 = 30°$) et finalement à $\Pi = 12.0 mN.m^{-1}$, l'écart est d'à peu près 90° pour les deux plans des têtes par rapport au plan des chaînes.

On observe le même type d'écart sur le film d'acide pentadécanoique (C_{15}) avec à $\Pi = 1.0 mN.m^{-1}$ un angle de 40° entre le plan de la tête et celui de la chaîne ($\beta_1 = \beta_2 = 220°$) ; à $\Pi = 4.0 mN.m^{-1}$ un angle de 10° entre ces deux plans pour la molécule 1 ($\beta_1 = 350°$) et de 60° pour la molécule 2 ($\beta_2 = 60°$) ; enfin à $\Pi = 10.0 mN.m^{-1}$, on constate un angle de 30° entre le plan de la tête et celui de la chaîne pour la molécule 1 ($\beta = 210°$) et de 80° pour la molécule 2 ($\beta = 80°$).

Cet écart entre le plan de la tête polaire et celui de la chaîne hydrocarbonée est similaire à celui que l'on observe sur l'acide béhénique en phase L_2 et vient appuyer l'hypothèse que l'organisation du film dans cette phase est essentiellement contrôlée par les têtes polaires.

5.6 Conclusion sur la validité de la méthode d'analyse

Dans le chapitre 4 nous avons présenté une méthode d'analyse des données de diffraction obtenues à l'interface eau-air. Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord éprouvé cette méthode en étudiant un système simple : les phases formées par les molécules d'acide gras sur eau pure.

Nous avons ainsi analysé cinq des phases du diagramme de phases [Fig. (1.6)] pour différentes

longueurs de chaîne : deux phases condensées, la phase LS de l'acide palmitique (C_{16}) ainsi que les phases S de l'acide arachidique (C_{20}) et de l'acide béhénique (C_{22}) [48] ; et deux phases inclinées, la phase L"$_2$ de l'acide béhénique ainsi que les phases L_2 de l'acide béhénique [61], de l'acide myristique (C_{14}) et de l'acide pentadécanoique (C_{15}).

L'analyse des pics de diffraction de la phase LS nous a permis de constater que notre méthode prenait bien en compte la rotation des molécules caractéristique de cette phase. De plus, nous avons pu constater que les chaînes étaient toutes en conformation tout-trans.

La phase S, dans laquelle les molécules n'ont plus de liberté de rotation, nous a permis de mettre en évidence la sensibilité de notre méthode aux angles d'azimuth α_1 et α_2 via les intensités relatives des pics (11) et (02). D'autres paramètres, comme la variation de l'angle du plan de la tête polaire avec celui de la chaîne hydrocarbonée ou les changements de conformation de la molécule, modifient suffisamment la structure de la molécule pour que le profil d'intensité en fonction de ℓ soit altéré.

Nous avons alors pu retrouver à partir des données expérimentales plusieurs résultats supposés dans la littérature à partir de comparaisons avec des systèmes tridimensionnels. Ainsi, nous avons mis en évidence l'organisation herringbone des chaînes hydrocarbonées de la phase S [48]. A notre connaissance, il s'agit de la première observation directe de cette organisation (définie antérieurement dans les références [12, 14, 15]). Nous avons aussi constaté que la tête et la chaîne hydrocarbonée étaient coplanaires.

L'analyse de la phase S au cours de la compression nous a de plus permis de mettre en évidence une organisation p2gm des chaînes hydrocarbonées pour les très hautes pressions de surface, à la limite du collapse. Cette nouvelle phase n'avait encore jamais été observée à partir de données expérimentales mais correspond à un minimum dans les calculs d'énergie de réseau [12].

Pour analyser les phases inclinées (L"$_2$ et L_2) moins ordonnées que les phases étudiées précédemment, le nombre de configurations possibles du système s'est révélé très grand. Au lieu de calculer l'ensemble des possibilités pour les comparer aux résultats expérimentaux, nous avons employé la méthode de Recuit Simulé pour déterminer rapidement la meilleure correspondance entre profil expérimental et calculé (indiquée par une faible valeur du χ^2). Nous avons validé cette méthode en retrouvant les résultats obtenus précédemment sur la phase S.

L'analyse des pics de diffraction de la phase L"$_2$ et de la phase L_2 de l'acide béhénique (C_{22}) a indiqué l'existence de coudes en bout de chaîne sur une grande proportion des molécules. Cette constatation, appuyée par l'absence de coplanarité entre la tête polaire et la chaîne hydrocarbonée, nous indique que l'organisation des phases inclinées est probablement pilotée par les têtes polaires et l'organisation des molécules d'eau au contact de ces têtes. Sur ces phases, nous avons observé

l'organisation pseudo-herringbone telle qu'elle avait été définie par Kitaigorodskii [15] par des calculs d'encombrement stériques et suspectée sur ces phases par Kaganer et al. [14].

Finalement, lors de l'analyse de la phase L_2 de chaînes courtes (C_{14} et C_{15}), nous avons constaté que notre méthode était sensible à la présence de molécules d'eau dans l'environnement des têtes polaires. Des calculs supplémentaires nous ont indiqué que la position de ces molécules d'eau permettait la formation de nombreuses liaisons hydrogène. Ceci renforce notre confiance dans la sensibilité de notre méthode d'analyse à ce paramètre.

A l'aide de notre méthode, inspirée des méthodes employées en cristallographie tridimensionnelle, nous avons non seulement retrouvé plusieurs résultats connus ou attendus sur les phases des acides gras sur eau pure, mais nous avons de plus obtenus de nouvelles informations, qu'il s'agisse d'une nouvelle phase à très haute pression de surface ou de coudes en bout de chaîne sur les phases L''_2 et L_2. La cohérence de ces résultats nous permet d'avoir une grande confiance dans la méthode, et donc de l'appliquer sur des systèmes plus complexes : les interfaces organiques-inorganiques.

Chapitre 6

Analyse cristallographique des surstructures

Dans le chapitre précédent, nous avons éprouvé notre méthode d'analyse sur les systèmes simples de monocouches d'acides gras sur eau pure. Nous nous intéressons maintenant au phénomène plus compliqué de la cristallisation inorganique sous les films de Langmuir. Comme nous l'avons vu dans la section 2.2.1, certains cations divalents forment un surréseau cristallin au contact d'une monocouche d'acides gras. Nous avons utilisé notre méthode d'analyse cristallographique pour étudier deux de ces systèmes : le surréseau formé par les ions Mn^{2+} et celui formé par les ions Mg^{2+}. Dans un premier temps, nous donnerons les résultats expérimentaux (paramètres de maille, position en q_{xy} des pics) ; ensuite, nous indiquerons les paramètres supplémentaires à ajouter à notre modèle pour prendre en compte le surréseau inorganique ; nous décrirons ensuite la méthode de Patterson et les informations qu'elle nous a apportée et enfin l'analyse cristallographique.

6.1 Données de diffraction

6.1.1 Acide béhénique sur $MnCl_2$

Nous avons étudié par diffraction de rayons x sous incidence rasante un film d'acide béhénique (C_{22}) en présence de $MnCl_2$ 90 ions/tête à pH 7.5 et T=20°C. La Fig. (6.1) est le spectre de diffraction obtenu pour l'ensemble des pics observés. Nous avons déterminé pour chacun des pics sa position en q_{xy} et sa largeur à mi-hauteur en utilisant les paramètres d'une fonction pseudo-Voigt (voir la section 4.2.2) adaptés à la forme de la courbe. Le tableau (6.1) récapitule ces résultats. A partir de ces valeurs, nous avons pu indexer tous les pics et calculer les paramètres de la maille élémentaire du surréseau inorganique : $a_s = 4.99$Å, $b_s = 9.02$Å et $\gamma_s = 124.0°$.

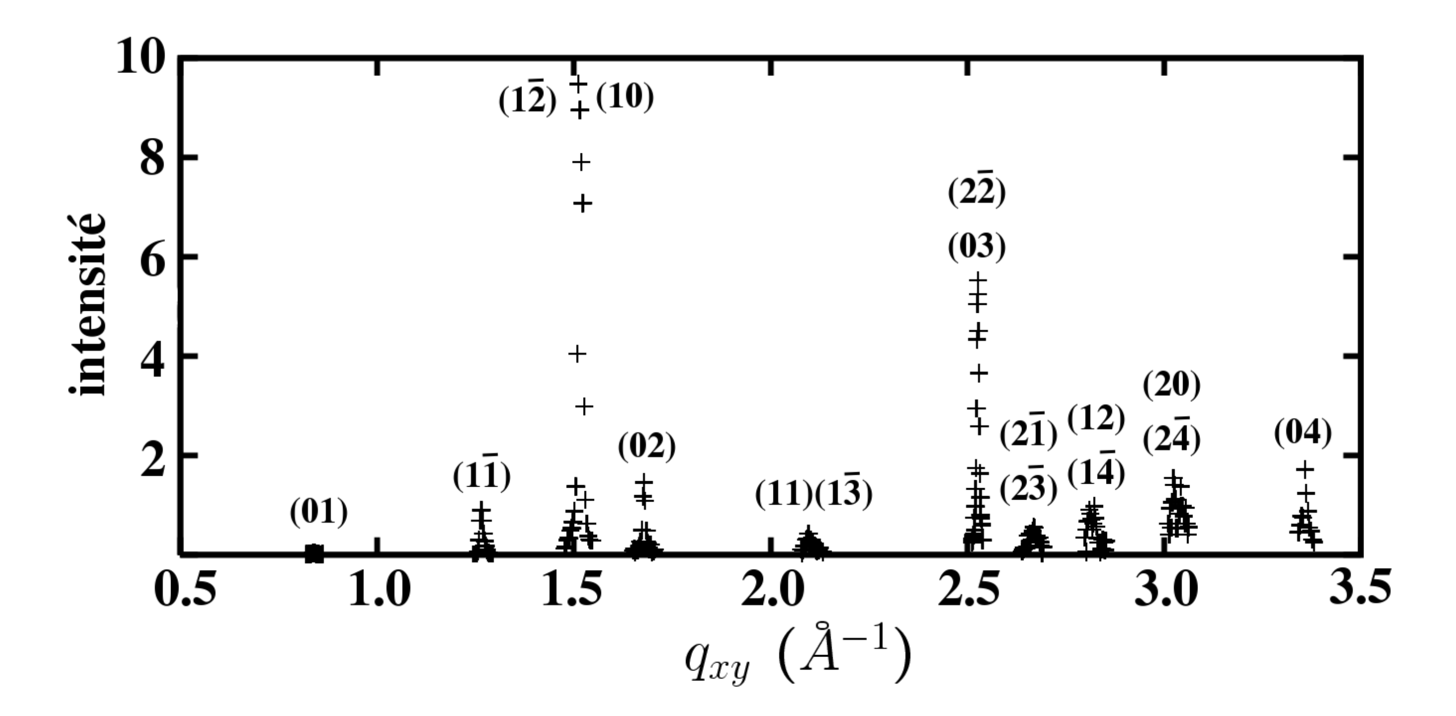


FIG. 6.1 – *Spectre de diffraction de l'intensité en fonction de q_{xy} d'un film d'acide béhénique (C_{22}) sur une solution de $MnCl_2$ 90 ions/tête à pH 7.5 et T=20° C. L'intensité est sommée sur l'ensemble des valeurs de q_z, sa ligne de base est déduite et elle a été corrigée des facteurs expérimentaux. L'indexation des pics est donnée pour la maille du surréseau* $a_s = 4.99Å$, $b_s = 9.02Å$ *et* $\gamma = 124.0°$.

A partir de ces paramètres, on constate en utilisant la formule (3.12) que tous les pics de diffraction ont été détectés aux mêmes valeurs que les positions théoriques calculées par les dimensions de la maille élémentaire.

Les trois pics du premier ordre décrivant le réseau des acides gras sont les pics (1$\bar{2}$), (10) et (02) dans la maille élémentaire du surréseau. On obtient alors les paramètres de maille à une molécule suivants : a = 4.99Å, b = 4.51Å et $\gamma = 124.0°$. Et pour la maille à deux molécules : a′ = 4.99Å, b′ = 7.49Å et $\gamma' = 89.7°$. La maille élémentaire du surréseau est donc bien commensurable avec la maille du réseau des acides par $a_s = a$ et $b_s = 2 \times b$

Chacun des pics a été extrait suivant la méthode décrite dans le chapitre 4. La discrétisation des valeurs de q_z de chacun des pics a nécessité l'utilisation d'un axe virtuel c de 560$\AA$ (voir la section 4.2.1).

TAB. 6.1 – *Positions en q_{xy} des pics de diffraction trouvés pour un film d'acide béhénique (C_{22}) sur une solution de $MnCl_2$ 90 ions/tête à pH 7.5 et T=20°C. Les pics pour lesquels seule est notée "surs" sont des surstructures, les pics indiquant "surs + AG" comprennent de plus un profil décrivant le réseau d'acide gras.*

indexation du pic	position en q_{xy} expérimentale ($\AA^{-1}$)	largeur à mi-hauteur ($\AA^{-1}$)	position en q_{xy} théorique ($\AA^{-1}$)	Nature du pic
(01)	0.84	0.0048	0.84	surs
$(1\overline{1})$	1.26	0.0031	1.26	surs
$(1\overline{2})$	1.51	0.0036	1.51	surs + AG
(10)	1.52	0.0034	1.52	surs + AG
(02)	1.68	0.0039	1.68	surs + AG
$(1\overline{3})(11)$	2.09	0.0051	2.09/2.1	surs + AG
$(2\overline{2})(03)$	2.53	0.0034	2.52	surs + AG
$(2\overline{3})(2\overline{1})$	2.66	0.0068	2.65/2.66	surs + AG
$(1\overline{4})(12)$	2.81	0.0048	2.81/2.82	surs + AG
$(2\overline{4})(20)$	3.02	0.0034	3.02/3.04	surs + AG
(04)	3.36	0.0032	3.36	surs + AG

6.1.2 Acide béhénique sur $MgCl_2$

Notre deuxième système d'étude cristallographique a été un film d'acide béhénique (C_{22}) sur une solution de $MgCl_2$ 20 ions/tête à pH 10.5 et T=20°C. La Fig. (6.2) indique les pics de diffraction de rayons x sous incidense rasante obtenus. De la même façon que précédemment, les valeurs de position en q_{xy} et de largeur à mi-hauteur ont été déterminées par analogie avec une fonction pseudo-Voigt. Le tableau (6.2) réunit l'ensemble de ces paramètres. Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a_s = 9.87$Å, $b_s = 9.04$Å et $\gamma_s = 123.1°$.

Avec le calcul des positions théoriques en q_{xy}, on constate que certains pics ne sont pas pris en compte. Certains n'ont pas été détectés, et d'autres avaient une intensité trop faible pour que leurs paramètres soient correctement obtenus.

Les pics du premier ordre décrivant le réseau des molécules d'acide béhénique sont les pics (20), $(2\overline{2})$ et (02) dans la maille élémentaire du surréseau. Les paramètres de la maille élémentaire à une molécule du réseau des acides gras sont : $a_s = 4.90$Å, $b_s = 4.51$Å et $\gamma_s = 122.4°$. et pour la maille à deux molécules : $a_s = 4.90$Å, $b_s = 7.62$Å et $\gamma_s = 89.7°$. Le surréseau inoganique est donc bien, lui-aussi, commensurable avec le réseau des molécules d'acides gras suivant les paramètres $a_s = 2 \times$ a et $b_s = 2 \times$ b.

Chacun des pics a été, là encore, extrait suivant la procédure du chapitre 4 et les valeurs de q_z discrétisées avec un axe virtuel c de $560\AA$ (voir la section 4.2.1).

6.2 Paramètres d'analyse

Lors de l'analyse du réseau des acides gras sur eau pure développée dans le chapitre 5, nous avons utilisé plusieurs paramètres d'analyse de la structure des molécules au sein du réseau : l'angle d'inclinaison θ, l'angle d'azimuth des chaînes hydrocarbonées α, la rotation des têtes polaire β, les coudes et défauts gauches des chaînes et enfin les facteurs de Debye-Waller U_x, U_y et U_z (tous ces paramètres sont décrits dans la section 4.3.3).

De même que dans les phases inclinées à basse pression de surface (L_2 en particulier), on peut supposer que l'organisation de la monocouche organique est essentiellement pilotée par le positionnement des têtes polaires. Cette hypothèse indiquerait donc que les chaînes hydrocarbonées peuvent se trouver dans différentes conformations (voir la section 1.1.2). Pour refléter correctement la statistique de ces modifications, nous avons utilisé une maille contenant 16 molécules d'acide gras, chacune pouvant présenter une conformation différente.

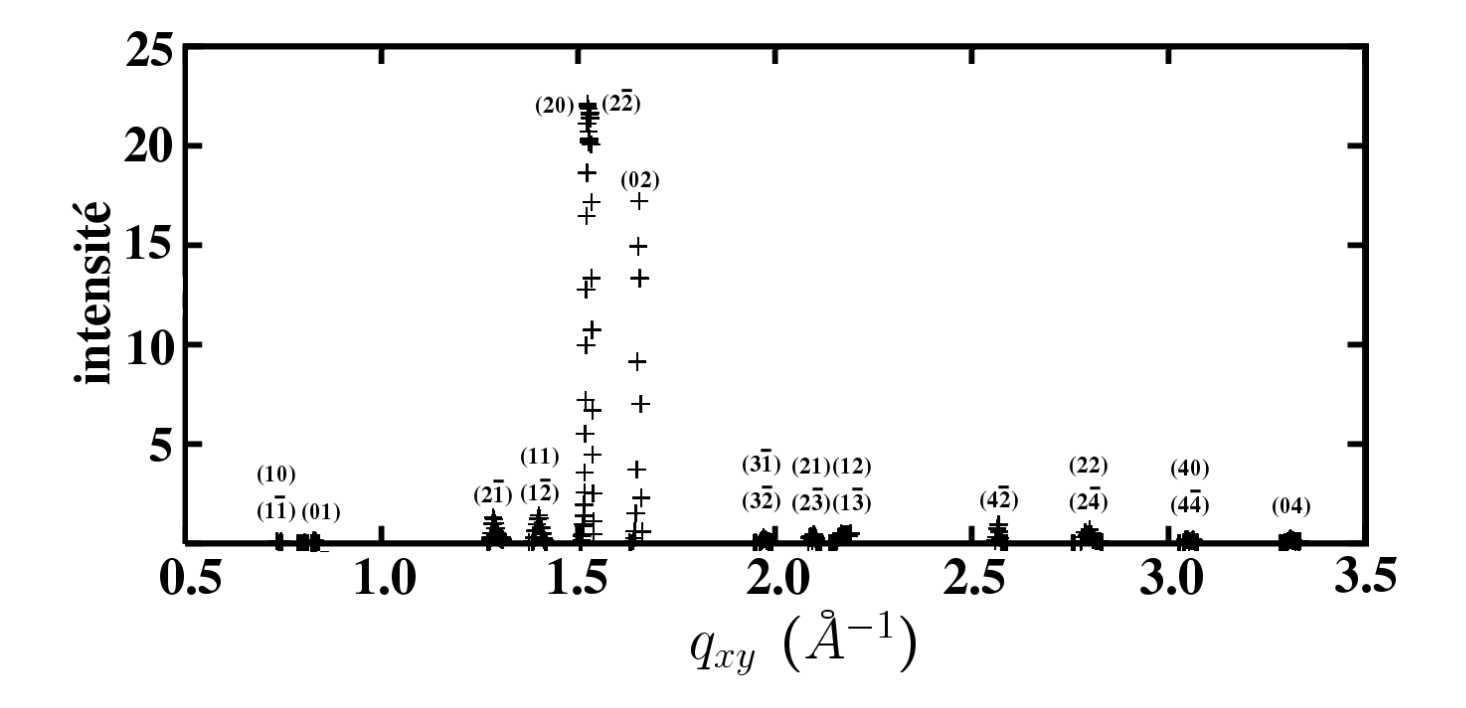


FIG. 6.2 – *Spectre de diffraction de l'intensité en fonction de q_{xy} d'un film d'acide béhénique (C_{22}) sur une solution de $MgCl_2$ 20 ions/tête à pH 10.5 et T=20°C. L'intensité est sommée sur l'ensemble des valeurs de q_z, sa ligne de base est déduite et elle a été corrigée des facteurs expérimentaux. L'indexation des pics est donnée pour la maille du surréseau* $a_s = 9.87\AA$, $b_s = 9.04\AA$ *et* $\gamma = 123.1°$.

TAB. 6.2 – *Positions en q_{xy} des pics de diffraction trouvés pour un film d'acide béhénique (C_{22}) sur une solution de $MgCl_2$ 20 ions/tête à pH 10.5 et T=20°C. Les pics pour lesquels seule est notée "surs" sont des surstructures, les pics indiquant "surs + AG" comprennent de plus un profil décrivant le réseau d'acide gras.*

indexation du pic	position en q_{xy} expérimentale ($\AA^{-1}$)	largeur à mi-hauteur ($\AA^{-1}$)	position en q_{xy} théorique ($\AA^{-1}$)	Nature du pic
$(10)(1\bar{1})$	0.76	0.0056	0.76	surs
(01)	0.83	0.0044	0.83	surs
$(2\bar{1})$	1.29	0.0051	1.27	surs
$(11)(1\bar{2})$	1.40	0.0073	1.40	surs
(20)	1.52	0.0042	1.52	surs + AG
$(2\bar{2})$	1.53	0.0037	1.52	surs + AG
(02)	1.65	0.0040	1.66	surs + AG
$(3\bar{1})(3\bar{2})$	1.97	0.0064	1.95	surs
(21)	2.09	0.0037	2.09	surs + AG
$(2\bar{3})$	2.1	0.0048	2.09	surs + AG
$(12)(1\bar{3})$	2.17	0.0087	2.17	surs
$(30)(3\bar{3})$	-	-	2.28	
(03)	-	-	2.49	
$(4\bar{2})$	2.57	0.0046	2.55	surs + AG
$(4\bar{1})(4\bar{3})$	-	-	2.68	
(22)	2.79	0.0044	2.80	surs + AG
$(2\bar{4})$	2.80	0.0045	2.80	surs + AG
$(3\bar{4})(31)$	-	-	2.82	
$(13)(1\bar{4})$	-	-	2.97	
(40)	3.05	0.0057	3.04	surs + AG
$(4\bar{4})$	3.06	0.0043	3.04	surs + AG
$(5\bar{2})(5\bar{3})$	-	-	3.21	
(04)	3.31	0.0037	3.32	surs + AG

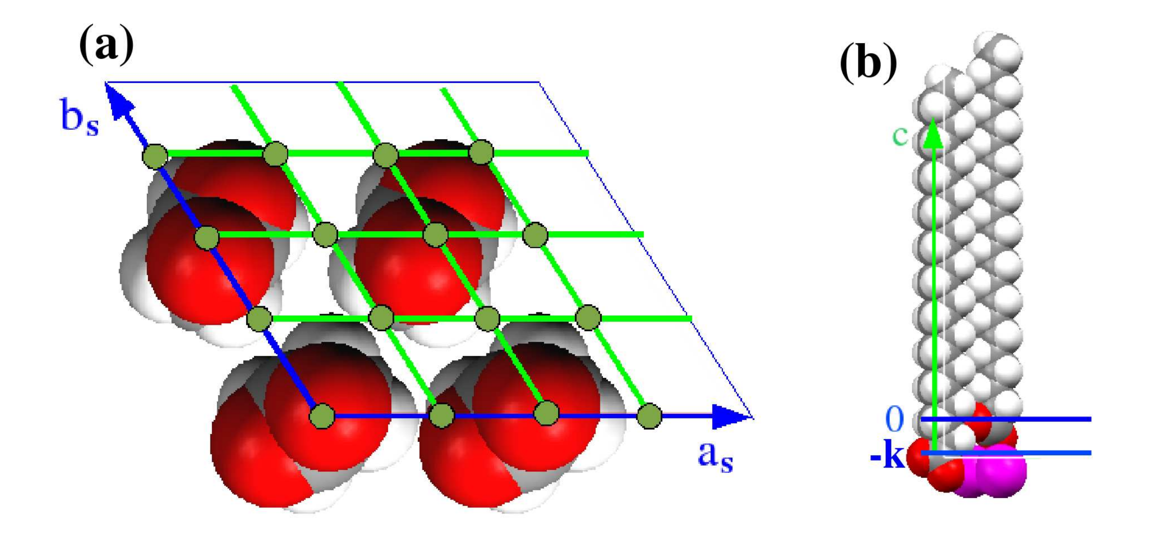


FIG. 6.3 – *(a) Schéma présentant la discrétisation de la surface au contact des têtes polaires de la monocouche d'acide béhénique. a_s et b_s sont les paramètres de la maille élémentaire du surréseau (ici le surréseau est 2×2 par rapport au réseau des molécules d'acide gras). (b) décalage des molécules d'acide gras suivant le paramètre k (en Å).*

Plusieurs paramètres supplémentaires doivent être pris en compte dans les systèmes présentant un surréseau cristallin.

- *La nature et le nombre d'ions* au contact du film doivent être intégrés dans le modèle. Dans la mesure où la composition et le nombre des complexes ioniques nous sont inconnus (voir la section 2.2.3), nous avons placé uniquement des ions seuls dans un premier temps. Le nombre des complexes, quant à lui, a pu être estimé grâce à la méthode de Patterson (voir la section 6.3).

- Pour déterminer *la position des ions* dans le surréseau, nous avons discrétisé l'espace sous-jacent aux têtes carboxyliques. La Fig. (6.3)a présente un exemple de discrétisation dans le plan avec peu de positions accessibles, chacune étant définie par deux vecteurs relatifs aux paramètres de la maille du surréseau $\mathbf{a_s}$ et $\mathbf{b_s}$ ainsi qu'une profondeur -z en $\mathring{A}$ (z=0 correspond à la position en z du carbone C_1 de la première molécule de la maille). Nous avons peu à peu augmenté la précision de ce maillage en augmentant le nombre de positions accessibles par les ions.

- Nous pouvons ajouter *des molécules d'eau* dans le maillage établi précédemment pour déterminer la position des ions. Les atomes d'hydrogène ayant une densité électronique très faible, nous pouvons simuler ces molécules simplement par des atomes d'oxygène dans la maille.

- Le dernier paramètre à prendre en compte est le *décalage vertical des molécules d'acide gras* comme l'ont indiqué Kmetko et al. [3]. Pour cela, nous avons introduit un paramètres k comme

indiqué sur la Fig. (6.3)b.

L'ajout de ces paramètres supplémentaires rend le système extrêmement complexe. Tout d'abord, il est impossible d'utiliser la méthode d'analyse directe pour obtenir une valeur de χ^2 satisfaisante, nous avons donc utilisé la méthode de recuit simulé décrite dans la section 4.4.2. Ensuite, une analyse complète permettant une variation de l'ensemble des paramètres sur l'ensemble des valeurs possibles rend la convergence de l'analyse peu probable pour un temps de calcul correct. La meilleure façon de restreindre certains paramètre est de disposer de valeurs à l'origine proches de la valeur cherchée ; nous avons ainsi cherché à connaître le nombre et la position approximative des cations divalents grâce à la méthode de Patterson.

6.3 Principe de la méthode de Patterson

La méthode de Patterson est une méthode classique en cristallographie permettant d'obtenir des informations sur la structure d'un cristal en s'intéressant aux distances entre les atomes au sein de la maille élémentaire.

6.3.1 La fonction de Patterson

La fonction de Patterson [62] peut être calculée par la transformée de Fourier du facteur de structure au carré [Eq. (6.1)].

$$\begin{aligned} P(\mathbf{u},\mathbf{v},\mathbf{w}) &= \frac{1}{\mathcal{V}}\sum_h\sum_k\sum_\ell |F_{hk\ell}|^2 \exp[-2i\pi(h\mathbf{u}+k\mathbf{v}+\ell\mathbf{w})] \\ &= \frac{1}{\mathcal{V}}\sum_h\sum_k\sum_\ell |F_{hk\ell}|^2 \cos[2\pi(h\mathbf{u}+k\mathbf{v}+\ell\mathbf{w})] \end{aligned} \tag{6.1}$$

avec $\mathcal{V}$ le volume de la maille élémentaire ($\mathcal{V} = a \times b \times c$) et $F_{hk\ell}$ le facteur de structure pour les indices h, k et ℓ.

La fonction de Patterson peut aussi s'écrire comme une fonction d'autocorrélation de la densité électronique [Eq. (6.2)].

$$P(\mathbf{u},\mathbf{v},\mathbf{w}) = P(\mathbf{U}) = \int_a\int_b\int_c \rho(\mathbf{R})\rho(\mathbf{R}+\mathbf{U})dR \tag{6.2}$$

avec $\rho(\mathbf{R})$ la densité électronique à la position $\mathbf{R}$.

Cette méthode ne fournit pas directement les positions des atomes dans la maille élémentaire, mais des vecteurs interatomiques $\mathbf{u}$, $\mathbf{v}$ et $\mathbf{w}$ indiquant la distance et la position des atomes les uns par rapport aux autres respectivement suivant le vecteur $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ et $\mathbf{c}$. L'intensité des pics obtenus

sera dépendante du nombre d'électrons des atomes associés. Cette méthode est, par conséquent, particulièrement efficace pour déterminer la position d'atomes lourds dans la maille.

6.3.2 Utilisation de la fonction de Patterson

A partir d'un fichier de données contenant l'intensité diffractée en fonction des indices de Miller h, k et ℓ, nous pouvons tracer un diagramme avec en abscisse le paramètre $\mathbf{u}$, en ordonnée le paramètre $\mathbf{v}$ et le calcul de Patterson en niveau de gris. Ce type de diagramme sera appelé *diagramme de Patterson* dans la suite du texte.

Dans notre système, le vecteur $\mathbf{c}$ de la maille élémentaire étant beaucoup plus étendu que les vecteurs $\mathbf{a}$ et $\mathbf{b}$, il est préférable de ne pas l'utiliser dans nos calculs et de déterminer uniquement les vecteurs interatomique $\mathbf{u}$ et $\mathbf{v}$ dans le plan de l'interface pour un intervalle de valeurs de ℓ défini. Nous utiliserons alors la fonction de Patterson donnée par l'Eq. (6.3).

$$P(\mathbf{u}, \mathbf{v}) = \frac{1}{a \times b} \sum_h \sum_k |F_{hk\ell}|^2 \cos[2\pi(h\mathbf{u} + k\mathbf{v})] \tag{6.3}$$

Il faut prendre en compte deux propriétés de cette fonction. Tout d'abord, la distribution des pics de Patterson est toujours centrosymétrique, même si la maille élémentaire ne l'est pas. Ensuite, le pic à l'origine est toujours très intense, ce qui peut "noyer" les pics qui lui sont proches.

6.4 Analyse des surstructures du manganèse

Avec la méthode décrite dans le chapitre 4 et la fonction de Patterson, nous disposons des outils nécessaires pour déterminer précisément la position des ions dans le surréseau inorganique ainsi que la structure des molécules d'acide gras du film organique. Nous décrirons tout d'abord les résultats obtenus pour le système en présence de Mn^{2+} par la méthode de Patterson pour placer approximativement les ions dans la maille puis par notre méthode d'analyse.

6.4.1 Méthode de Patterson

La Fig. (6.4) présente le diagramme de Patterson obtenu à partir des résultats expérimentaux d'un film d'acide béhénique sur une solution de $MnCl_2$ à pH 7.5 (voir la section 6.1.1 pour les détails). Tout d'abord, on constate que lorsque la fonction est calculée sur l'ensemble des valeurs de ℓ, la densité électronique de la chaîne carbonée des acides gras est prédominante au sein du facteur de structure F_{hkl} : on observe alors uniquement sur le diagramme de Patterson les pics correspondant aux distances entre les chaînes, la contribution des ions se trouvant complètement masquée. La forme

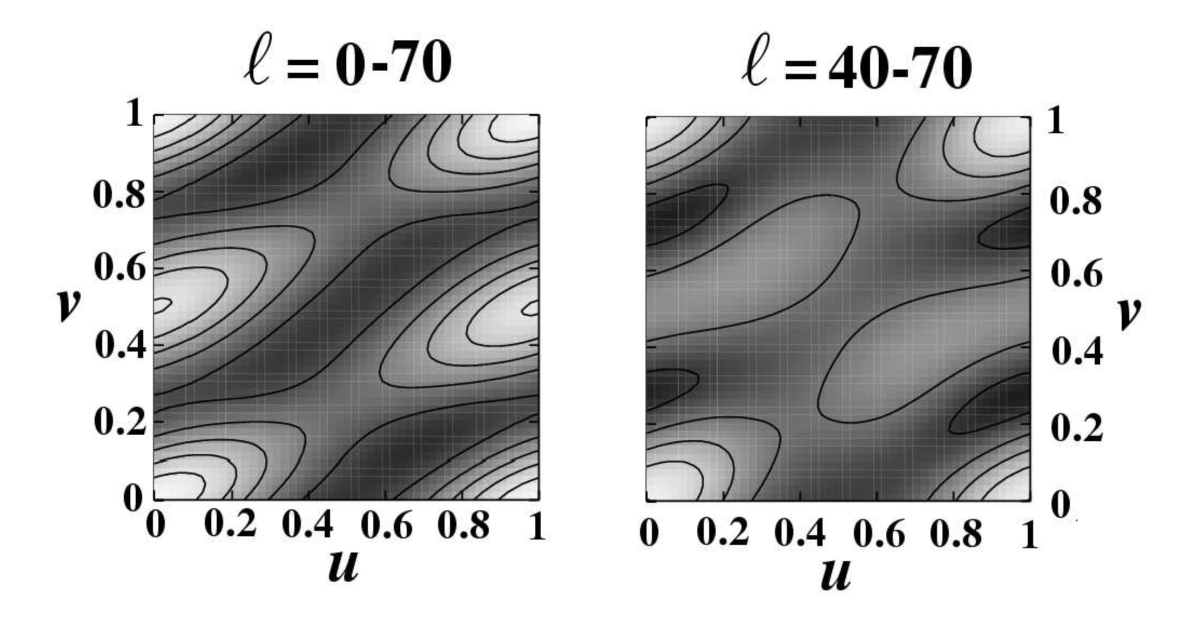


Fig. 6.4 – *Diagrammes de Patterson expérimentaux calculés à partir des données de diffraction de rayons x sous incidence rasante obtenus sur un film d'acide béhénique (C_{22}) en présente de $MnCl_2$ 90 ions/tête à pH 7.5 et T=20° C. Les diagrammes ont été calculés par la formule (6.3) pour toutes les valeurs de h et k et pour deux plages de ℓ différentes.*

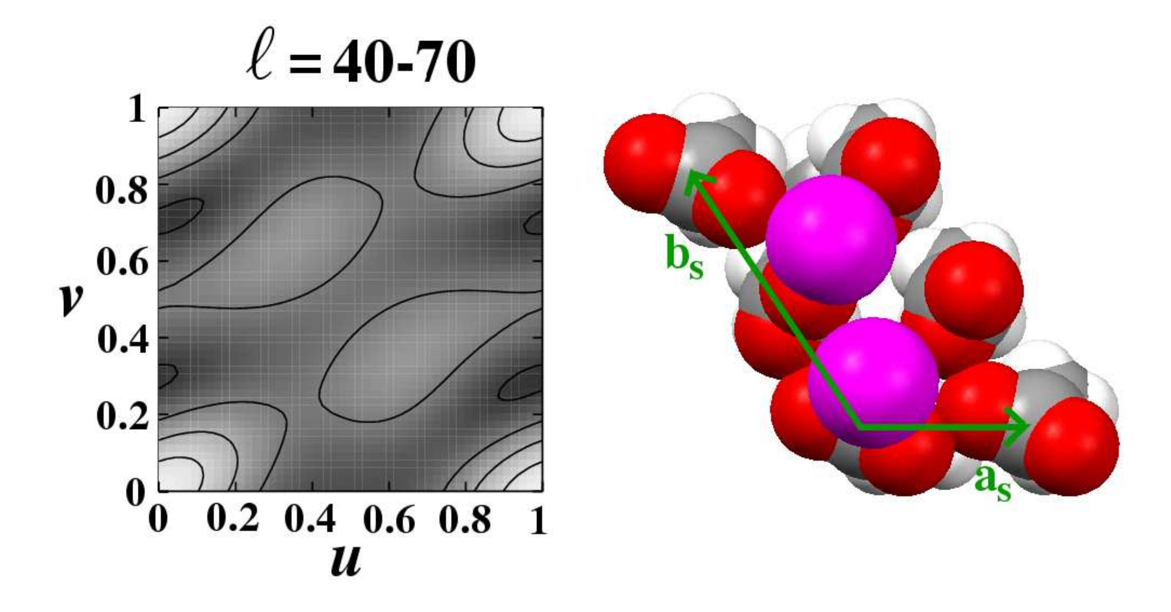


Fig. 6.5 – *A gauche, diagramme de Patterson calculé à partir du modèle de maille élémentaire représenté à droite avec deux molécules d'acide béhénique (C_{22}) et deux cations Mn^{2+}. Le diagramme a été calculé par la formule (6.3) pour toutes les valeurs de h et k et pour $\ell \in [40 - 70]$.*

allongée des pics est due à la distorsion de la maille, plus étendue dans la direction de **v** que dans la direction de **u**.

On trouve la contribution des chaînes carboxyliques des acides gras au facteur de structure essentiellement pour des valeurs de ℓ inférieures à $\ell = 40$. Pour obtenir des pics correspondant aux distances entre les ions, il est nécessaire de supprimer cette plage inférieure : nous avons donc calculé la fonction de Patterson sur une plage plus restreinte $\ell = [40 - 70]$. Sur un tel diagramme [Fig. (6.4)droite], on constate que les pics correspondant aux acides gras sont beaucoup moins intenses. On observe l'apparition d'un nouveau pic à $\{u = 0.6\,;\ v = 0.3\}$. Cependant, le diagramme étant toujours centrosymétrique, ce pic peut aussi se trouver à $\{u = 0.3\,; v = 0.6\}$

Nous avons recherché empiriquement des paramètres décrivant la structure des molécules organiques et la position des ions de façon à obtenir un diagramme de Patterson proche de celui obtenu expérimentalement [Fig. (6.5)]. En plaçant deux ions manganese dans la maille aux positions $Mn_1 = 0.10\mathbf{a_s} + 0.10\mathbf{b_s}$ et $Mn_2 = 0.40\mathbf{a_s} + 0.70\mathbf{b_s}$ (les deux à une profondeur de 1Å) on retrouve le pic. Ce dernier semble donc lié à la corrélation entre les deux ions $\mathrm{Mn_1}$ et $\mathrm{Mn_2}$. Si on calcule les distances entre ces deux ions dans le modèle, on obtient effectivement $\{u = 0.3\ ;\ v = 0.6\}$.

6.4.2 Méthode d'analyse

Pour prendre en compte les différentes conformations au sein des chaînes hydrocarbonées de ce système, nous avons analysé les données de diffraction décrites dans la section 6.1.1 à l'aide d'une super-maille comprenant 9 mailles élémentaires ($a_{sup} = 3{\times}a_s$ et $b_{sup} = 3{\times}b_s$) soit 18 molécules d'acide béhénique et 18 atomes de manganese. Chacune des chaînes hydrocarbonées est libre d'adopter une conformation soit tout-trans, soit avec un coude, soit avec deux coudes. Etant donné le grand nombre de paramètres, nous avons utilisé la méthode de recuit simulé (voir la section 4.4.2) pour déterminer la plus basse valeur de χ^2.

Le tableau (6.3) présente les paramètres offrant le meilleur χ^2 ($\chi^2 = 3.47$). Les courbes expérimentales et calculées avec ces paramètres sont reproduites sur la Fig. (6.6) et une représentation plus visuelle de la maille à l'aide du logiciel Mercury [59] est donnée par la Fig. (6.7).

Facteur de Debye-Waller et décalage des chaînes

On constate tout d'abord que le décalage vertical k entre les molécules décrit par Kmetko et al. [3] est nul dans notre calcul ($k = 0\mathring{A}$). Les molécules d'acide béhénique sont donc toutes alignées dans un même plan à la surface de l'eau. On remarque ensuite que les composantes du facteur de Debye-Waller U_x et U_y sont très faibles (U_x=U_y=$0.2\mathring{A}^2$) La composante verticale de ce facteur présente

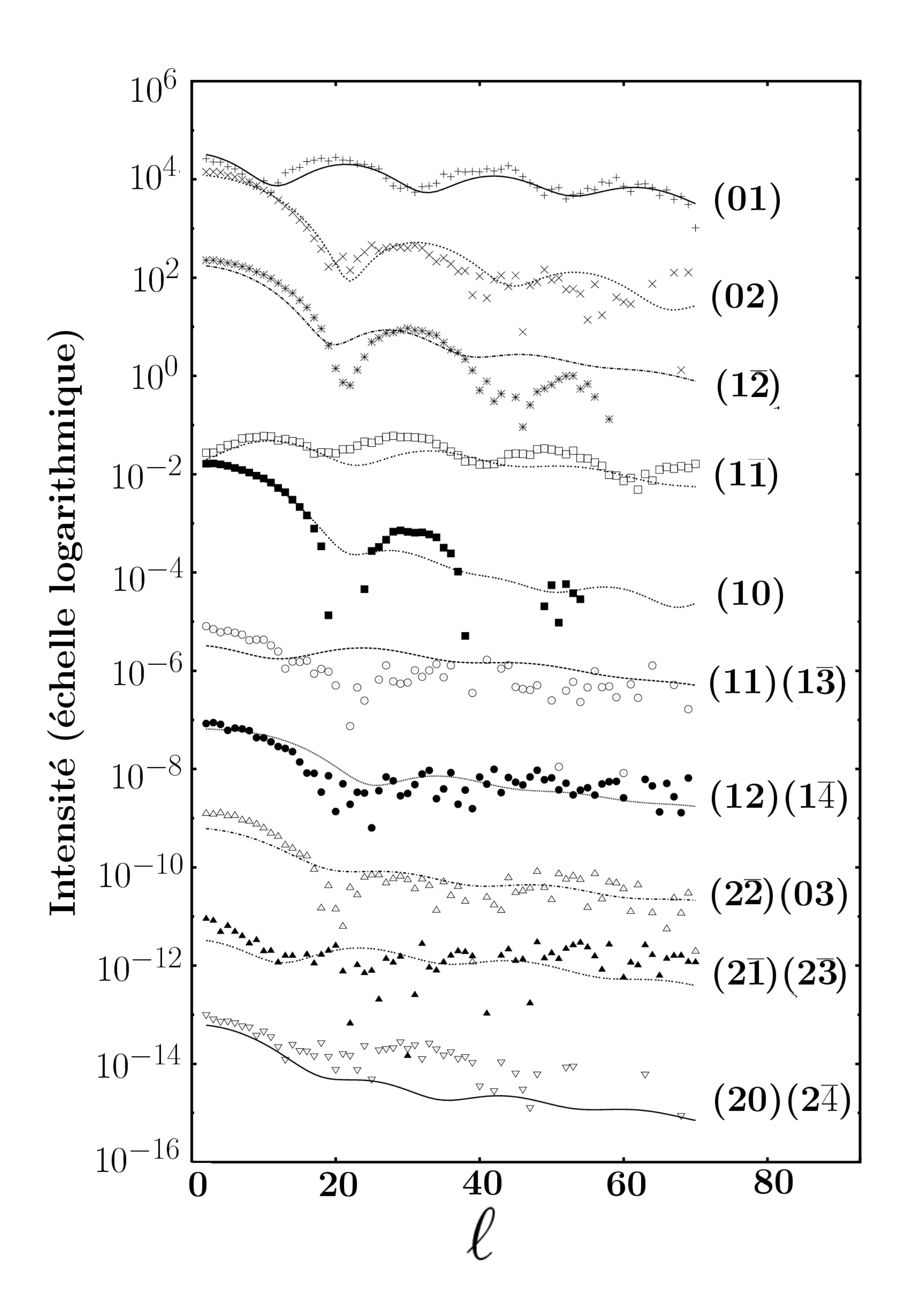


Fig. 6.6 – *Courbes obtenues pour l'analyse d'un film d'acide béhénique sur une solution de $MnCl_2$ 90 ions/tête à pH 7.5 et T=20°C avec les paramètres du tableau (6.3). Les points correspondent aux valeurs expérimentales et les traits pleins aux courbes calculées. Les courbes sont décalées d'un facteur 10^{-2} pour plus de clarté.*

TAB. 6.3 – *Paramètres finaux de l'analyse des données de diffraction des rayons x sous incidence rasante sur un film d'acide béhénique en présence de* $MnCl_2$ *90 ions/tête à pH 7.5 et T=20° C. Ces paramètres donnent une valeur de* $\chi^2 = 3.47$.

dimensions		a_s=	4.99Å	b_s=	9.02Å	γ_s=	124.0°
U_x=	0.2Å^2	U_y=	0.2Å^2	U_z=	5.3Å^2	k=	0Å
θ=	1.3°	ϕ=	0°				
α_1=	40°	α_2=	65°	β_1=	110°	β_2=	340°
Mn_1=	$0.12\mathbf{a_s}+0.14\mathbf{b_s}$		-1Å	Mn_2=	$0.45\mathbf{a_s}+0.71\mathbf{b_s}$		-0Å
Position des coudes pour une supermaille de 18 molécules :							
AB1=	C_{21}	AB2=	trans	AB3=	trans	AB4=	trans
AB5=	trans	AB6=	C_{20}	AB7=	C_{19}	AB8=	trans
AB9=	trans	AB10=	C_{18}	AB11=	C_{21}	AB12=	trans
AB13=	trans	AB14=	C_7	AB15=	C_{21}	AB16=	C_{14}
AB17=	C_{19}	AB18=	trans				

une valeur U_z=5.3Å^2 ($\sqrt{U_z} = 2.3$Å) plus élevée que celle observée sur les phases à basse pression de l'acide béhénique (L"$_2$ et L_2) mais plus faible que celle obtenue sur la phase S. Ceci est probablement dû à la formation de cristallites plus grands que ceux de la phase L_2 et donc plus sensibles aux fluctuations des ondes capillaires (voir la section 5.2.4).

Organisation des chaînes hydrocarbonées

La maille du système étant oblique (organisation jamais rencontrée dans les phases sur eau pure), on peut supposer que le film est fortement contraint par la couche inorganique sous-jacente et présentera donc une structure sans relation avec celles que nous avons étudiées dans le chapitre 5.

On constate tout d'abord que les molécules sont légèrement inclinées à la surface de l'eau (θ = 1.3°) vers un premier voisin. L'aire moléculaire calculée à partir des paramètres de maille $\mathcal{A} = 22.5$Å^2 est assez élevée et comparable à celle des phases inclinées à basse pression sur eau pure (phases L_2 et L"$_2$).

Si on s'intéresse à présent à l'azimuth α des chaînes hydrocarbonées, le χ^2 le plus bas est obtenu pour $\alpha_1 = 40°$ et $\alpha_2 = 65°$ soit un angle entre les molécules $\Delta\alpha$=25°. Ce type d'organisation n'appartient à aucun modèle prédit pour les films d'acide gras en l'absence d'ions (voir la section 1.2.2). On

note aussi la présence d'un grand nombre de molécules présentant un coude au sein de la super-maille (9 molécules sur 18), soit une proportion identique à celle que l'on trouve sur les phases inclinées à basse pression. Ces coudes sont essentiellement situés en bout de chaîne, seul l'un d'entre eux se trouve sur un carbone assez bas (C_7).

Orientation des têtes carboxyliques

Les angles de rotation des têtes polaires prennent les valeurs $\beta_1 = 110°$ et $\beta_2 = 340°$. L'une des têtes polaires s'écarte donc peu de l'axe de la chaîne hydrocarbonée tandis que l'autre forme un angle très marqué de 70° avec le plan des carbones. A l'aide d'une fonctionnalité du logiciel Mercury [59], nous pouvons visualiser les liaisons hydrogène possibles entre les fonctions carboxyle ; on constate alors que cette disposition est remarquable car elle place les molécules dans des conditions leur permettant de former des lignes de liaisons hydrogène dans la direction du paramètre de maille a_s [Fig. (6.7)].

Structure du surréseau inorganique

A partir des positions des ions obtenues par l'analyse du diagramme de Patterson, la meilleure valeur de χ^2 est obtenue pour les positions Mn_1=0.12$\mathbf{a_s}$+0.14$\mathbf{b_s}$ à une profondeur de -1$\AA$ et Mn_2= 0.45$\mathbf{a_s}$+0.71$\mathbf{b_s}$ à une profondeur de 0$\AA$. L'ajout de molécules d'eau dans la maille ne modifie pas l'analyse, probablement en raison de leur faible densité électonique en comparaison de celle des atomes de manganese.

On notera qu'à ce pH les têtes carboxyliques sont essentiellement sous la forme carboxylate COO^- ; le système est donc composé de deux cations divalents Mn^{2+} et de deux anions monovalents COO^-. On constate donc que l'électroneutralité de la maille élémentaire n'est pas respectée dans la structure que nous proposons avec notre analyse. Bien qu'en volume à pH 7.5 le Mg^{2+} ne s'hydrate pas et reste essentiellement sous sa forme de cation divalent, il est possible à l'interface que des ions hydroxide OH^- vienne rétablir l'électroneutralité de la couche.

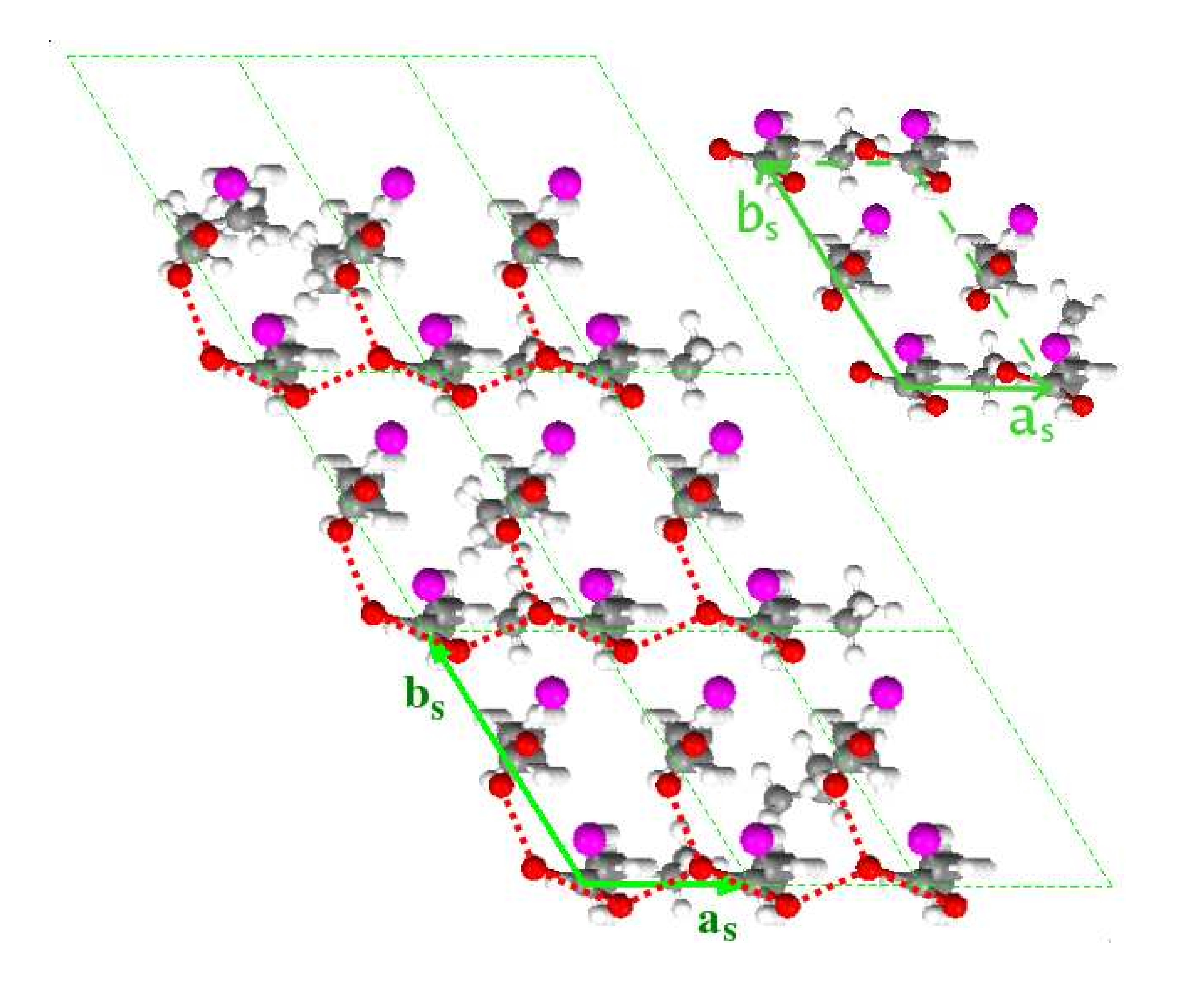


FIG. 6.7 – *Représentation par le logiciel Mercury [59] de la super-maille obtenue par l'analyse des données de diffraction de la section 6.3 pour un film d'acide béhénique sur une solution de* $MnCl_2$ *90 ions/tête à pH 7.5 et T=20° C. Les pointillés entre les atomes d'oxygène représentent les liaisons hydrogène possibles calculées par Mercury. Les fines lignes pointillées délimitent les différentes mailles définies par les surstructures (*$a_s = 4.99Å$*,* $b_s = 9.02Å$ *et* $\gamma_s = 124.0°$*).*

6.5 Analyse des surstructures du magnésium

Les données obtenues par diffraction de rayons x sous incidence rasante d'un film sur une solution de $MgCl_2$ 20 ions/tête à pH 10.5 présentent de nombreux pics. Cependant, les pics d'ordre supérieur à 1 décrivant uniquement le surréseau et les pics d'ordre supérieur à 2 décrivant le réseau des acides gras ont généralement une intensité très faible et sont difficilement extractibles pour être utilisés par notre méthode (voir le chapitre 4). Aussi, nous n'avons travaillé que sur huit pics de diffraction [voir la Fig. (6.11)] car ils présentaient les barres d'erreur les plus faibles.

6.5.1 Méthode de Patterson

La Fig. (6.8) présente les diagrammes calculés à partir des données expérimentales. De la même façon que pour le diagramme de Patterson en présence de Mn^{2+}, on constate que les pics du diagramme calculé pour l'ensemble des valeurs de ℓ correspondent aux distances entre les chaînes hydrocarbonées. En effet, la contribution des chaînes au facteur de structure est très importante pour les valeurs de ℓ inférieures à 40. Si le calcul est effectué dans une plage plus restreinte $\ell \in [40 - 70]$, on aperçoit un seul pic pour $\{u = 0.20\,; v = 0.25\}$ en plus des pics correspondant aux distances entre chaînes.

On retrouve approximativement ce pic en calculant la fonction sur un modèle contenant deux atomes de magnésium aux positions $Mg_1 = 0.05\mathbf{a_s} + 0.10\mathbf{b_s}$ (à une profondeur de $3\AA$) et $Mg_2 = 0.90\mathbf{a_s} + 0.30\mathbf{b_s}$ (à une profondeur de $1\AA$) [Fig. 6.9]. Ces coordonnées indiquent que les deux atomes seraient très proches l'un de l'autre au niveau de l'origine de la maille élémentaire.

6.5.2 Méthode d'analyse

De la même façon que pour l'analyse du Mn^{2+}, nous avons considéré une super-maille comprenant 9 mailles élémentaires soit 36 molécules d'acide béhénique et 18 ions Mg^{2+}. Chacune des chaînes est libre d'adopter une conformation tout-trans, avec un coude ou deux coudes. Nous avons utilisé la méthode du recuit simulé (voir la section 4.4.2) pour déterminer le plus bas χ^2.

Les résultats pour chacun des paramètres sont décrits dans les paragraphes suivants.

Organisation du surréseau inorganique

A partir des positions approximatives calculées par la méthode de Patterson, le meilleur χ^2 est obtenu pour les positions $Mg_1 = 0.03\mathbf{a_s}+0.12\mathbf{b_s}$ à une profondeur de -$3\AA$ et $Mg_2 = 0.88\mathbf{a_s}+0.27\mathbf{b_s}$ à une profondeur de -$1\AA$ [Fig. (6.11) à gauche].

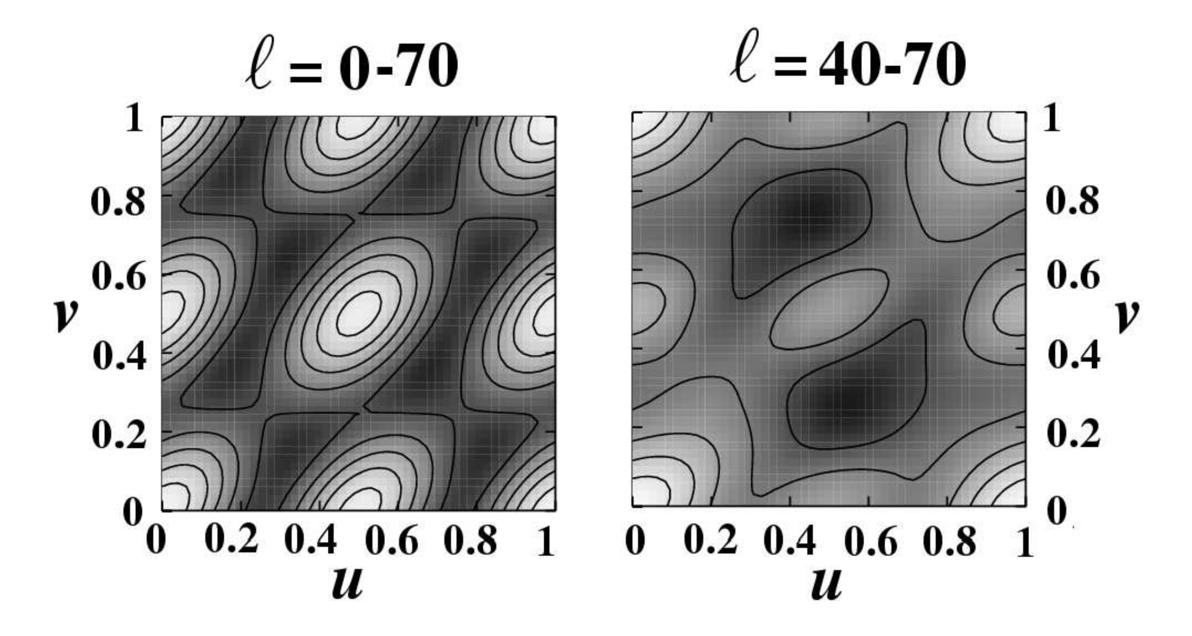


FIG. 6.8 – *Diagrammes de Patterson expérimentaux calculés à partir des données de diffraction de rayons x sous incidence rasantes obtenus sur un film d'acide béhénique (C_{22}) en présence de $MgCl_2$ 20 ions/tête à pH 10.5 et T=20° C. Les diagrammes ont été calculés par la formule (6.3) pour toutes les valeurs de h et k et pour deux plages de ℓ différentes.*

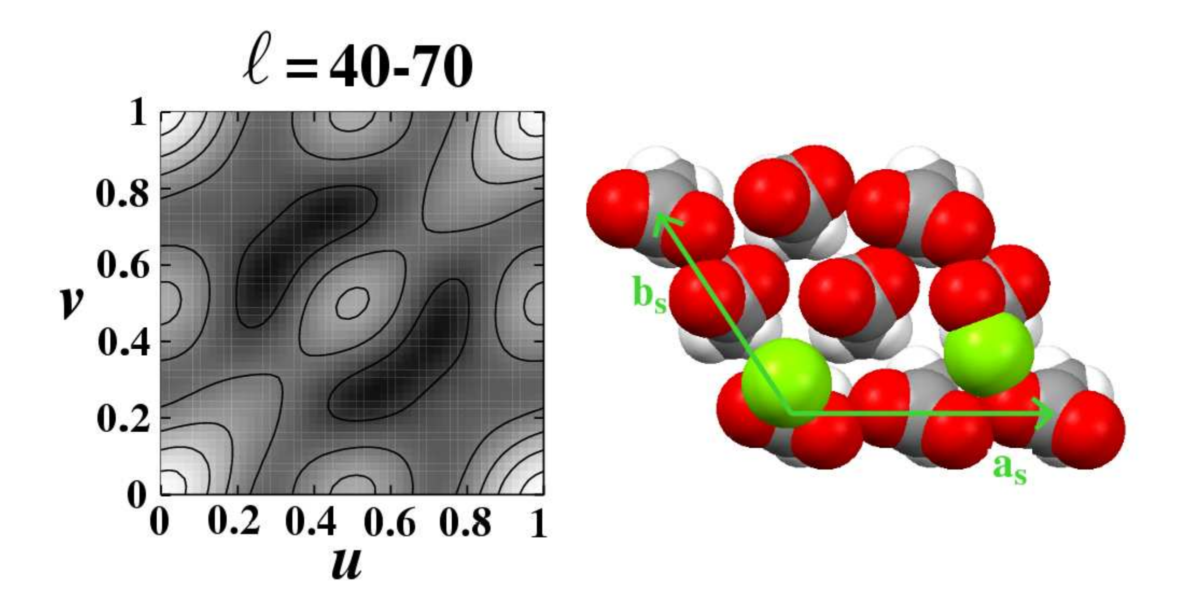


FIG. 6.9 – *A gauche, diagramme de Patterson calculé à partir du modèle de maille élémentaire représenté à droite avec quatre molécules d'acide béhénique (C_{22}) et deux cations Mg^{2+}. Le diagramme a été calculé par la formule (6.3) pour toutes les valeurs de h et k et pour $\ell \in [40 - 70]$.*

Une analyse effectuée avec deux atomes de magnésium dans le surréseau inorganique donne un χ^2 assez élevé (χ^2=5.18) et les courbes calculées sont nettement décalées par rapport aux courbes expérimentales [Fig. (6.10) gauche].

Cependant, les atomes de magnésium sont plus légers que les atomes de manganèse, aussi la présence de molécules d'eau peut avoir une influence détectable sur le facteur de structure de la maille élémentaire. Nous avons alors ajouté des molécules d'eau dans la maille, que nous avons simulées par l'ajout d'atomes d'oxygène, les atomes d'hydrogène ayant une très faible densité électronique. Si on ajoute quatre atomes d'oxygène dans la maille, le χ^2 devient plus mauvais qu'en l'absence d'eau dans le surréseau ($\chi^2 = 7.01$) [Fig. (6.10) droite], tandis que les atomes se placent aux positions suivantes : $O_1 = 0.48\mathbf{a_s}+0.18\mathbf{b_s}$, $O_2 = 0.80\mathbf{a_s}+0.97\mathbf{b_s}$ à une profondeur de -2$\mathring{A}$ et $O_3 = 0.65\mathbf{a_s}+0.27\mathbf{b_s}$ ainsi que $O_4 = 0.60\mathbf{a_s}+0.83\mathbf{b_s}$ à une profondeur de -1$\mathring{A}$. Si on ajoute deux atomes d'oxygène dans le surréseau, en plus des deux atomes de magnésium, on obtient une valeur de χ^2 bien inférieure à celle obtenue en l'absence d'oxygène ($\chi^2 = 2.90$) pour les positions atomiques $O_1 = 0.60\mathbf{a_s}+0.21\mathbf{b_s}$ et $O_2 = 0.71\mathbf{a_s}+1.\mathbf{b_s}$ tous deux à une profondeur de -2$\mathring{A}$ [Fig. (6.11) gauche].

Si on effectue un calcul avec 4 magnésiums en l'absence d'oxygène dans la maille, on constate qu'ils se placent approximativement aux mêmes emplacements que lorsque le modèle comprend 2 magnésiums et 2 oxygènes (voir le tableau 6.11 à droite). De plus, si le χ^2 est plus élevé avec une valeur de $\chi^2 = 3.46$, l'ajustement des courbes se révèle meilleur, en particulier en ce qui concerne les courbes présentant une intensité maximale faible [Fig. (6.11) droite].

Nous disposons donc de deux systèmes envisageables : un surréseau contenant deux Mg^{2+} et deux molécules d'eau et un surréseau contenant quatre Mg^{2+}.

Du point de vue des charges, la maille élémentaire serait alors constituée dans le second cas de quatre atomes Mg^{2+} et de quatre fonctions carboxylate COO^-, soit un déséquilibre dans les charges de la maille élémentaire éventuellement compensé par les contre-ions ; et dans le premier cas de deux atomes de Mg^{2+}, de quatre fonctions carboxylate COO^- et de deux atomes d'oxygène qui peuvent simuler soient des molécules d'eau H_2O, soit des anions hydroxyle OH^-. En volume à pH 10.5, les ions magnésium s'hydratent pour former un complexe $Mg(OH)^+$; il est donc possible que les atomes d'oxygène placés dans la maille appartiennent à des ions OH^- et forment le même type de complexe hydraté dans le surréseau. Cette hypothèse implique là encore un déséquilibre dans les charges de la maille élémentaire : les carboxylates apportant quatre charges négatives et les complexes $Mg(OH)^+$ seulement deux charges positives.

Nous avons étudié deux autres structures respectant la neutralité de la maille élémentaire. La Fig. (6.12) gauche présente les courbes obtenues pour un surréseau contenant quatre atomes de magnésium aux positions $Mg_1 = 0.01\mathbf{a_s}+0.12\mathbf{b_s}$ à une profondeur de -3$\mathring{A}$, $Mg_2 = 0.90\mathbf{a_s}+0.24\mathbf{b_s}$ à une

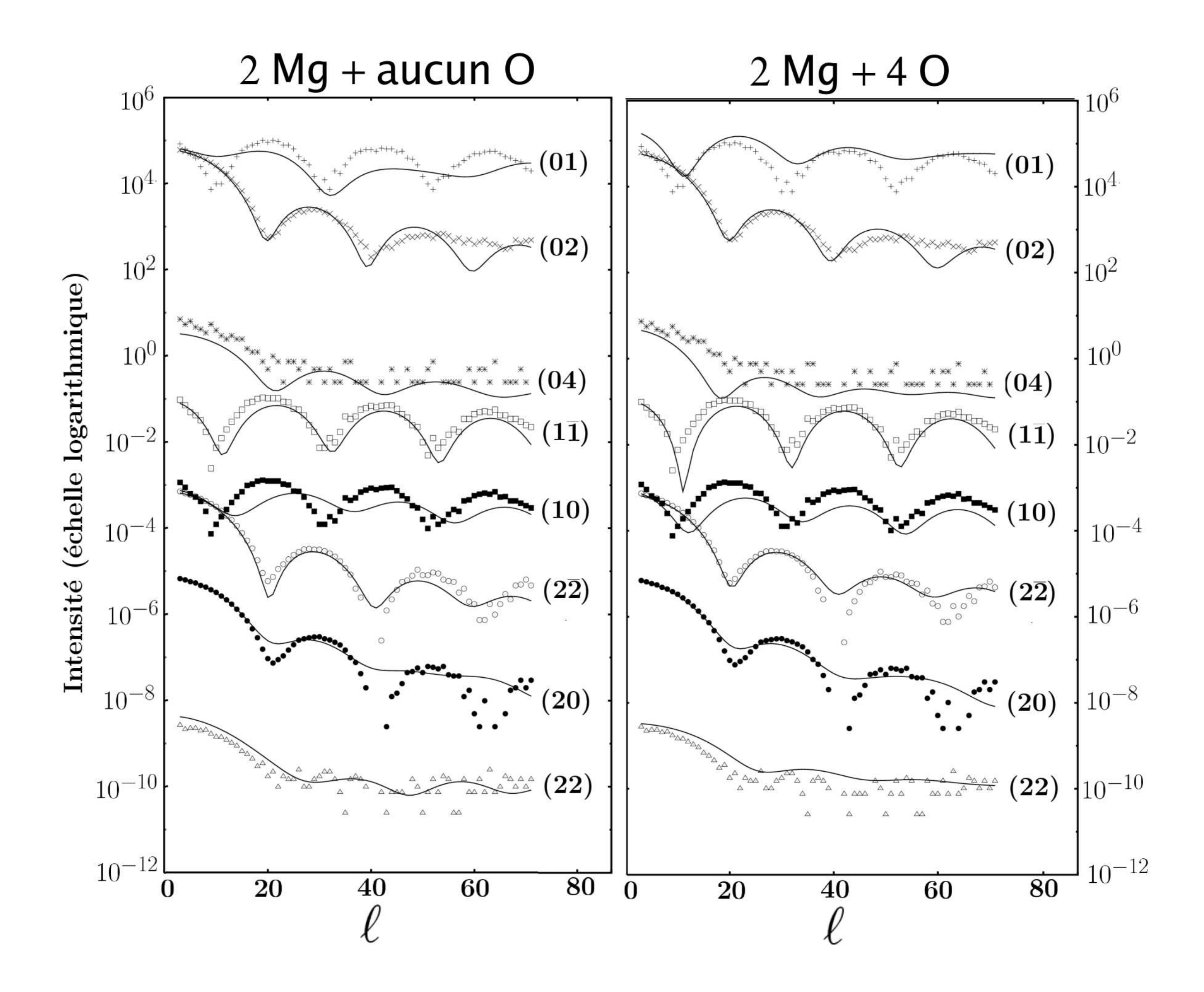


FIG. 6.10 – *Courbes obtenues pour l'analyse d'un film d'acide béhénique sur une solution de $MgCl_2$ 20 ions/tête à pH 10.5 et T=20°C.* **A gauche** *le surréseau inorganique comprend* **deux atomes de magnésium et aucun atome d'oxygène par maille***. La meilleure correspondance entre les courbes expérimentales et calculée est* $\chi^2 = 5.18$. **A droite** *le surréseau inorganique comprend* **deux atomes de magnésium et quatre atomes d'oxygène***. Le meilleur* χ^2 *obtenu est alors de* $\chi^2 = 7.01$. *Les points correspondent aux valeurs expérimentales et les traits pleins aux courbes calculées. Les courbes sont décalées d'un facteur 10^{-2} pour plus de clarté.*

profondeur de -2$\AA$, Mg_3= 0.23$\mathbf{a_s}$+0.50$\mathbf{b_s}$ à une profondeur de -1$\AA$, Mg_4= 0.22$\mathbf{a_s}$+0.18$\mathbf{b_s}$ à une profondeur de -2$\AA$ et quatre atomes d'oxygène (simlulant des ions OH^-) aux positions O_1= 0.46$\mathbf{a_s}$+0.18$\mathbf{b_s}$, O_2= 0.80$\mathbf{a_s}$+0.95$\mathbf{b_s}$ à une profondeur de -2$\AA$ et O_3= 0.62$\mathbf{a_s}$+0.30$\mathbf{b_s}$ ainsi que O_4= 0.60$\mathbf{a_s}$+0.81$\mathbf{b_s}$ à une profondeur de -1$\AA$. Cette structure nous donne un $\chi^2 = 3.45$, soit une valeur plus élevée qu'en présence de seulement deux atomes de magnésium et deux atomes d'oxygène. La Fig. (6.12 droite), quant à elle, présente les résultats obtenus pour un surréseau contenant trois atomes de magnésium aux positions Mg_1= 0.02$\mathbf{a_s}$+0.12$\mathbf{b_s}$ à une profondeur de -3$\AA$, Mg_2= 0.95$\mathbf{a_s}$+0.21$\mathbf{b_s}$ à une profondeur de -2$\AA$, Mg_3= 0.53$\mathbf{a_s}$+0.49$\mathbf{b_s}$ à une profondeur de -3$\AA$ et deux atomes d'oxygène (simulant des ions OH^-) aux positions O_1= 0.65$\mathbf{a_s}$+0.14$\mathbf{b_s}$ à une profondeur de -2$\AA$ et O_2= 0.70$\mathbf{a_s}$+1.00$\mathbf{b_s}$ à une profondeur de -3$\AA$. On obtient alors un $\chi^2 = 3.21$, et donc une valeur inférieure à celle que nous avons constatée précédemment mais encore supérieure à celle obtenue avec un atome de magnésium en moins.

Ce résultat présente donc le même problème d'équilibre des charges que celui que nous avons rencontré pour l'analyse du surréseau formé par le manganèse.

A l'aide du logiciel Mercury [59], nous avons visualisé la maille et la supermaille des deux systèmes qui nous ont semblé les meilleurs : le système présentant 2 Mg + 2 O (meilleur χ^2) [Fig. (6.13)] et le système présentant 4 Mg (meilleur ajustement) [Fig. (6.14)]. Les tableaux (6.4) et (6.5) récapitulent les résultats obtenus dans les deux cas.

Pour le premier système, nous avons utilisé le logiciel Mercury pour visualiser les liaisons hydrogène possibles entre les fonctions carboxyle : on constate ainsi la formation de liaisons entre les têtes polaires et les deux atomes d'oxygène par maille simulant les molécules d'eau. Ces liaisons forment des "lignes" dans le sens du paramètre a_s, comme dans le cas du surréseau constitué par les ions Mn^{2+}.

Pour le second système, on constate que les atomes de magnésium se placent pour former un losange de 3$\AA$ de petite diagonale et 7$\AA$ de grande diagonale. Ces valeurs correspondent aux distances entre les ions magnésiums dans un cristal de brucite [63] ; de plus, cette organisation en losange a été retrouvée sur d'autre calculs *ab initio* pour l'adsorption de $Mg(OH)_2$ sur une surface de LDHs (layered double hydroxides) avec des distances équivalentes entre les atomes [64].

L'analyse de ces deux systèmes donne des résultats très proches pour ce qui est des autres paramètres. Ces résultats sont présentés dans les sections suivantes.

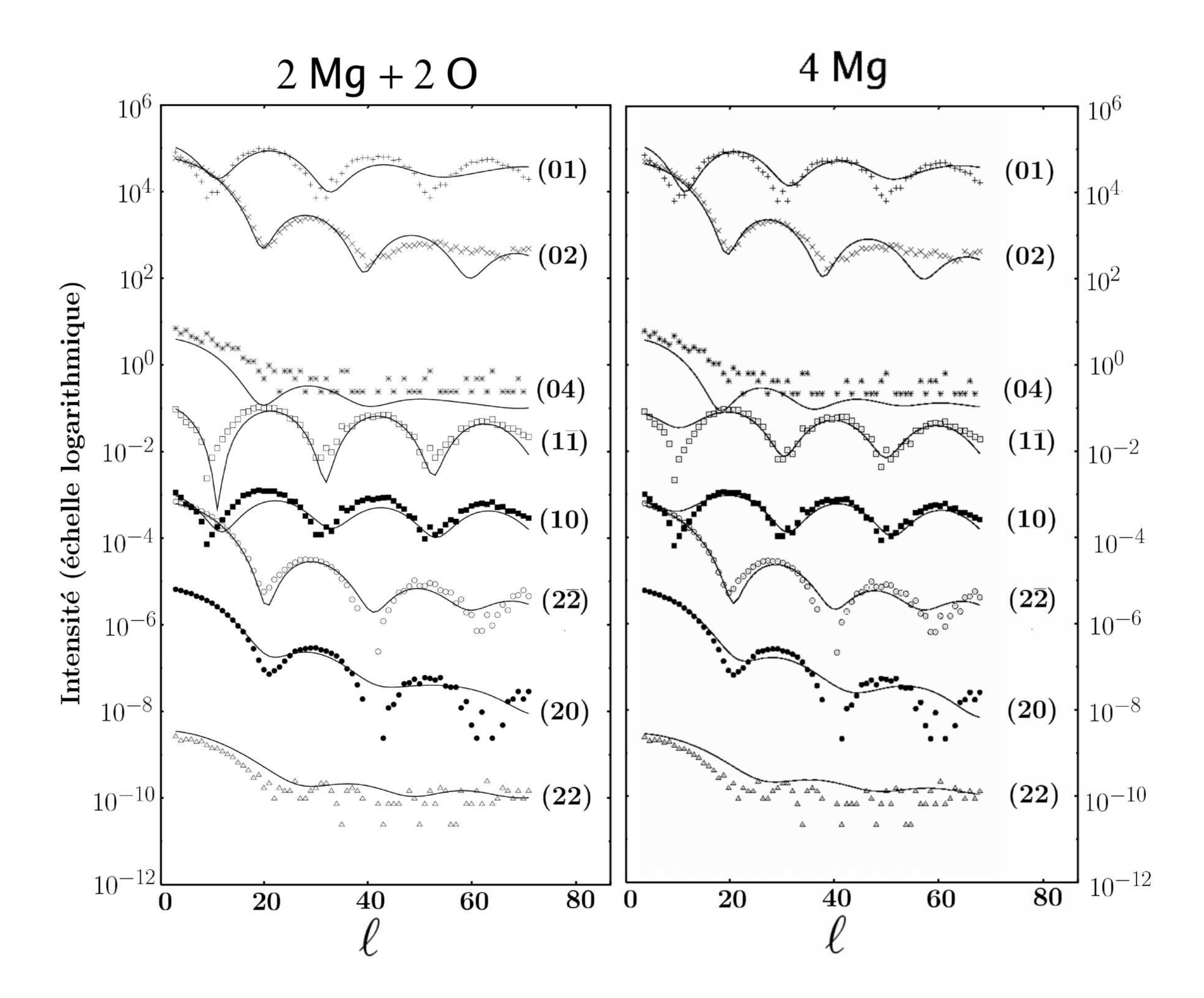


FIG. 6.11 – *Courbes obtenues pour l'analyse d'un film d'acide béhénique sur une solution de $MgCl_2$ 20 ions/tête à pH 10.5 et T=20° C.* **A gauche** *avec les paramètres du tableau (6.4), le surréseau inorganique comprenant* **deux atomes de magnésium et deux atomes d'oxygène par maille**. *La correspondance entre les courbes expérimentales et calculée est* $\chi^2 = 2.90$. *Elle correspond à la meilleure valeur obtenue dans notre étude.* **A droite** *le surréseau inorganique ne comprend qu'* **quatre atomes d'oxygène**. *Le* χ^2 *obtenu est alors de* $\chi^2 = 3.46$. *Les points correspondent aux valeurs expérimentales et les traits pleins aux courbes calculées. Les courbes sont décalées d'un facteur* 10^{-2} *pour plus de clarté.*

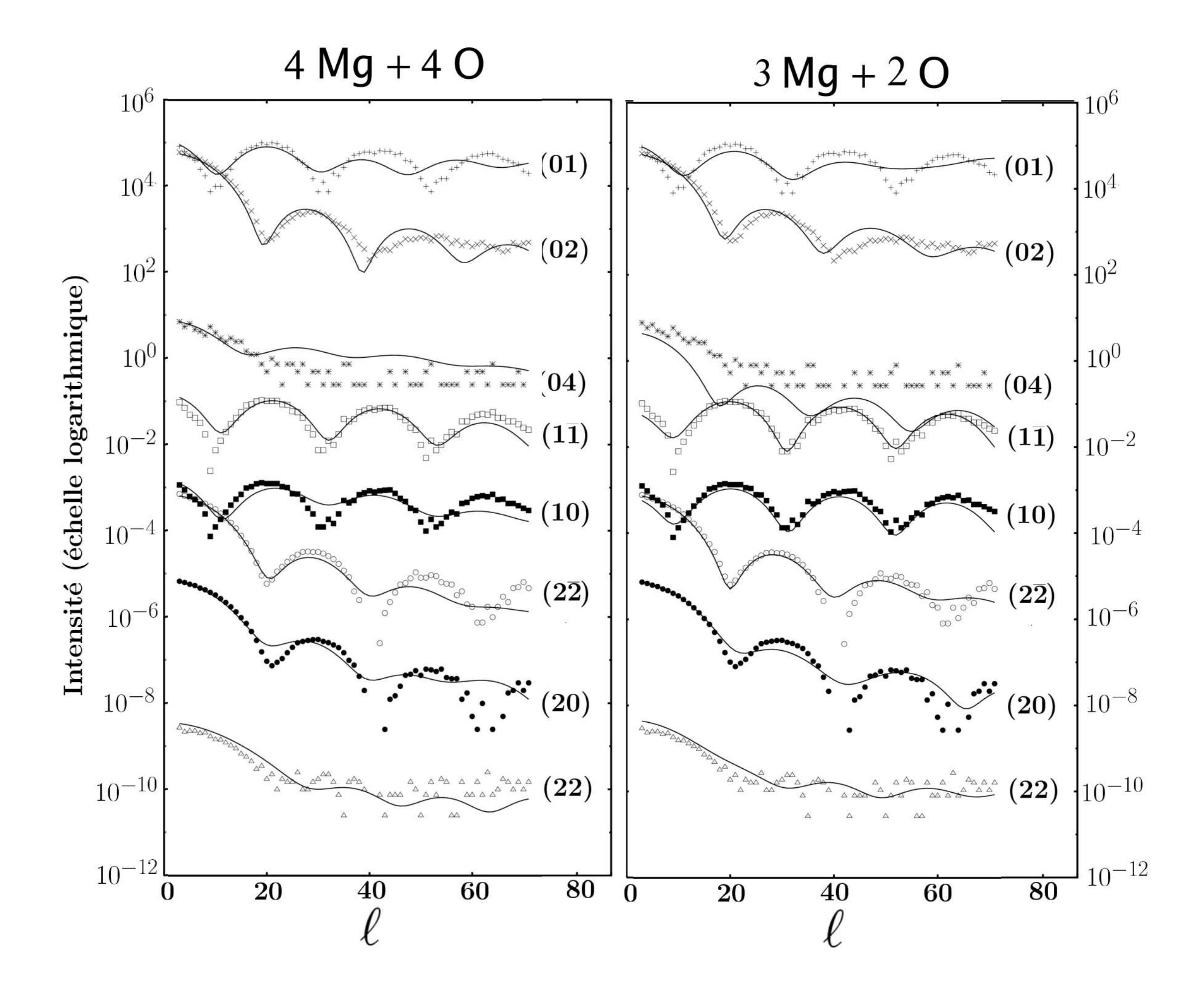


FIG. 6.12 – *Courbes obtenues pour l'analyse d'un film d'acide béhénique sur une solution de $MgCl_2$ 20 ions/tête à pH 10.5 et T=20°C.* **A gauche** *le surréseau inorganique comprend* **quatre atomes de magnésium et quatre atomes d'oxygène par maille**. *La meilleure correspondance entre les courbes expérimentales et calculée est* $\chi^2 = 3.45$. **A droite** *le surréseau inorganique comprend* **trois atomes de magnésium et deux atomes d'oxygène**. *Le meilleur* χ^2 *obtenu est alors de* $\chi^2 = 3.21$. *Les points correspondent aux valeurs expérimentales et les traits pleins aux courbes calculées. Les courbes sont décalées d'un facteur* 10^{-2} *pour plus de clarté.*

TAB. 6.4 – *Paramètres finaux de l'analyse des données de diffraction des rayons x sous incidence rasante sur un film d'acide béhénique en présence de $MgCl_2$ 20 ions/tête à pH 10.5 et T=20° C pour une maille a_s, b_s contenant 2 Magnésiums, 2 Oxygènes et 4 acides béhéniques ($\chi^2 = 2.90$).*

dimensions		a_s=	9.87Å	b_s=	9.04Å	γ_s=	123.1°
U_x=	0.0Å^2	U_y=	0.2Å^2	U_z=	1.8Å^2	k=	2.4Å
θ=	0.9°	ϕ=	0°				
α_1=	45°	α_2=	245°	β_1=	290°	β_2=	140°
Mg_1=	0.03$\mathbf{a_s}$+0.12$\mathbf{b_s}$		-3Å	Mg_2=	0.88$\mathbf{a_s}$+0.27$\mathbf{b_s}$		-1Å
O_1=	0.60$\mathbf{a_s}$+0.21$\mathbf{b_s}$		-2Å	O_2=	0.71$\mathbf{a_s}$+1.$\mathbf{b_s}$		-2Å
Position des coudes pour une supermaille de 18 molécules :							
AB1=	C_4	AB2=	C_{20}	AB3=	C_{21}	AB4=	C_{11}
AB5=	C_{20}	AB6=	trans	AB7=	C_4	AB8=	trans
AB9=	C_4	AB10=	C_{20}	AB11=	C_{21}	AB12=	C_6
AB13=	trans	AB14=	C_{11}	AB15=	trans	AB16=	C_{15}
AB17=	C_{20}	AB18=	C_{13}	AB19=	C_{10}	AB20=	C_9
AB21=	C_{20}	AB22=	C_{17}	AB23=	trans	AB24=	trans
AB25=	C_{20}	AB26=	trans	AB27=	trans	AB28=	C_{17}
AB29=	trans	AB30=	trans	AB31=	trans	AB32=	C_{21}
AB33=	C_{20}	AB34=	trans	AB35=	trans	AB36=	trans

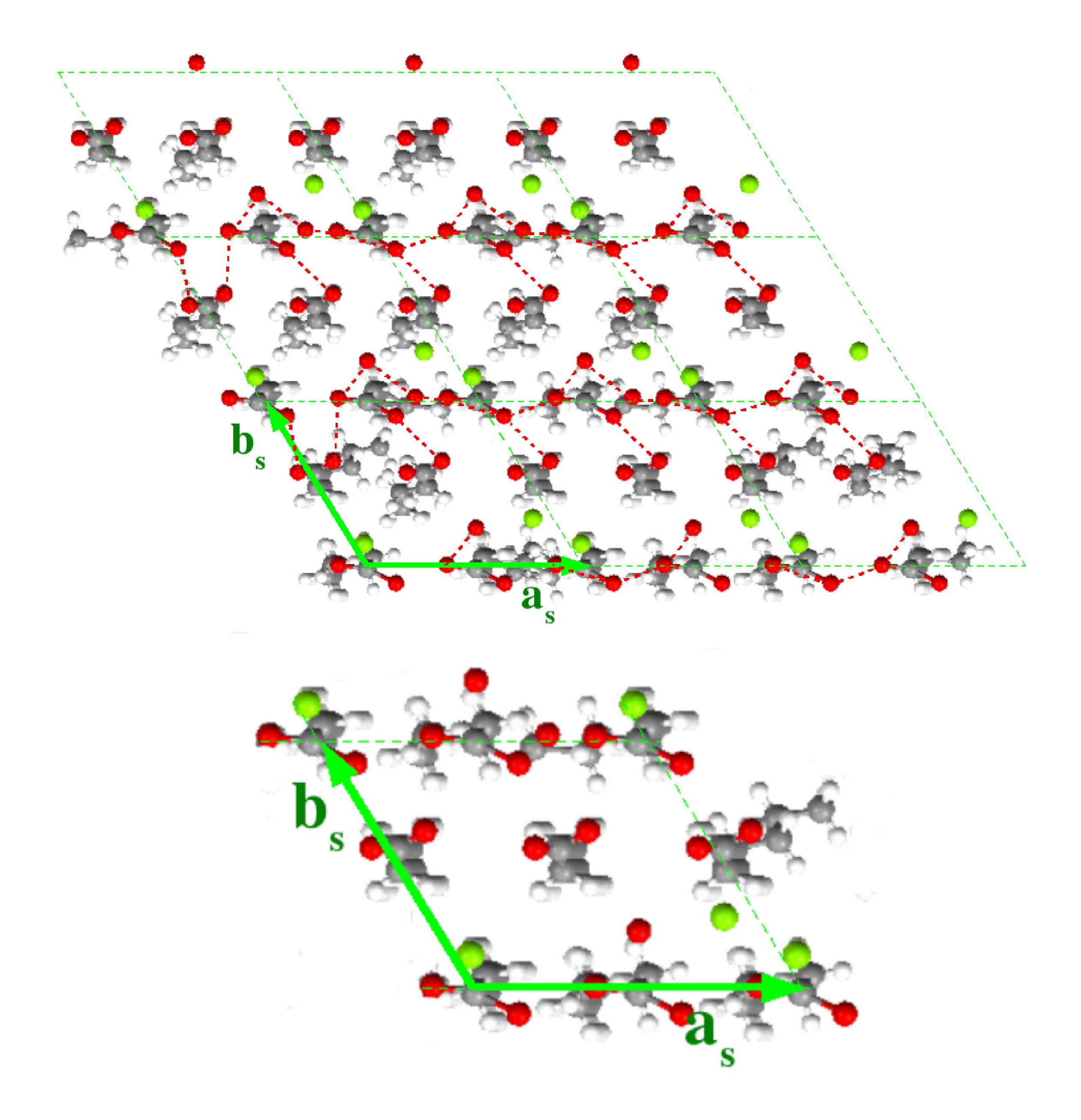


Fig. 6.13 – *Représentation par le logiciel Mercury [59] de la super-maille et de la maille obtenues par l'analyse des données de diffraction de la section 6.1.2 avec la présence de 2 magnésium et de 2 oxygènes par maille pour un film d'acide béhénique sur une solution de $MgCl_2$ 20 ions/tête à pH 10.5 et T=20° C. Les pointillés entre les atomes d'oxygène représentent les liaisons hydrogène possibles calculées par Mercury. Les fines lignes pointillées délimitent les différentes mailles définies par les surstructures ($a_s = 9.87Å$, $b_s = 9.03Å$ et $\gamma_s = 123.1°$).*

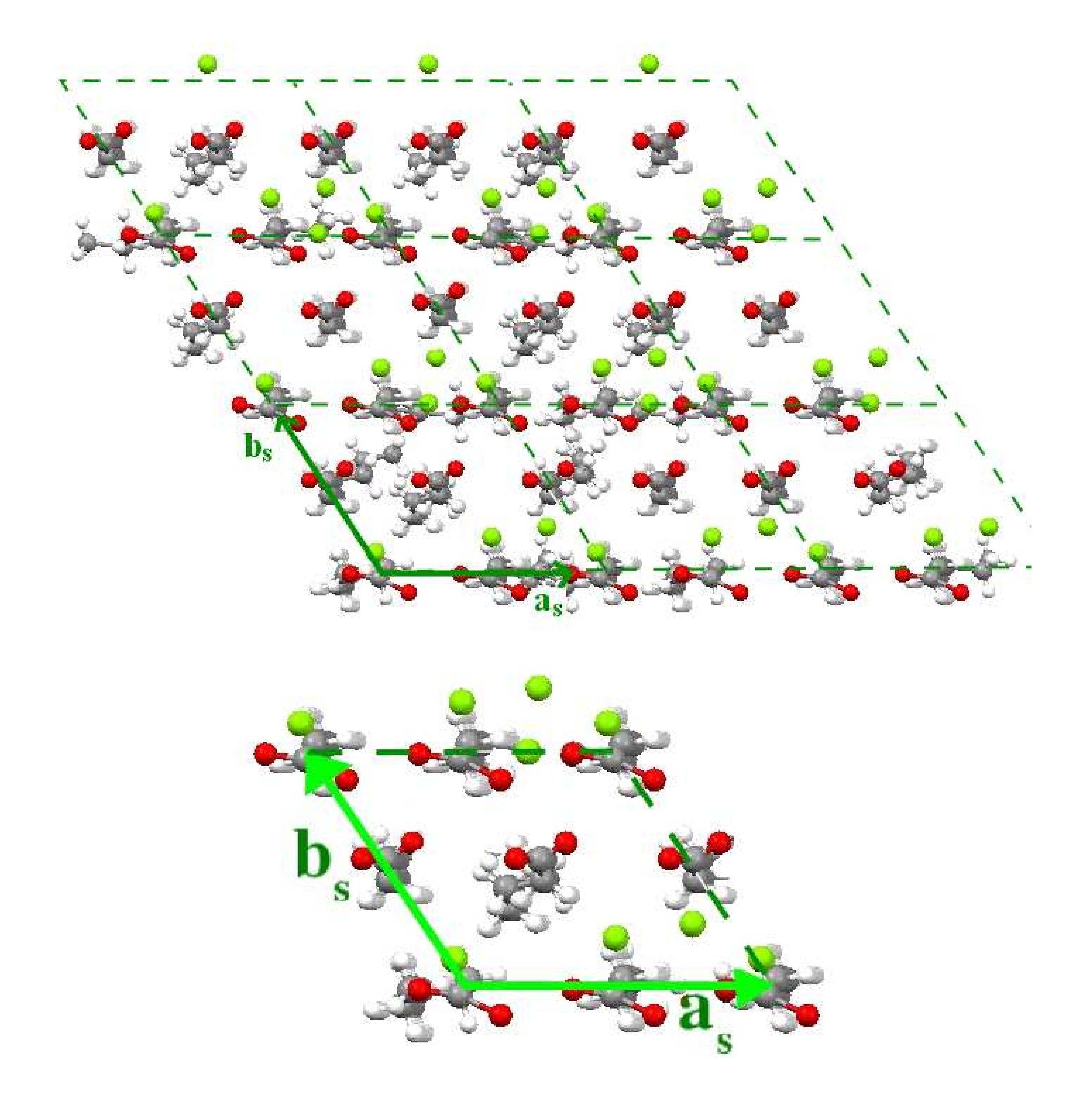


FIG. 6.14 – *Représentation par le logiciel Mercury [59] de la super-maille et de la maille obtenues par l'analyse des données de diffraction de la section 6.1.2 avec la présence de 4 magnésium par maille pour un film d'acide béhénique sur une solution de* $MgCl_2$ *20 ions/tête à pH 10.5 et T=20° C. Les fines lignes pointillées délimitent les différentes mailles définies par les surstructures (*$a_s = 9.87 Å$*,* $b_s = 9.03 Å$ *et* $\gamma_s = 123.1°$*).*

TAB. 6.5 – *Paramètres finaux de l'analyse des données de diffraction des rayons x sous incidence rasante sur un film d'acide béhénique en présence de $MgCl_2$ 20 ions/tête à pH 10.5 et T=20°C pour une maille a_s, b_s contenant 4 Magnésiums et 4 acides béhéniques ($\chi^2 = 2.90$).*

dimensions		a_s=	9.87$\AA$	b_s=	9.04$\AA$	γ_s=	123.1°
U_x=	0.1$\AA^2$	U_y=	0.2$\AA^2$	U_z=	1.7$\AA^2$	k=	2.5$\AA$
θ=	0.9°	ϕ=	0°				
α_1=	45°	α_2=	245°	β_1=	290°	β_2=	140°
Mg_1=	0.03$\mathbf{a_s}$+0.12$\mathbf{b_s}$		-3$\AA$	Mg_2=	0.88$\mathbf{a_s}$+0.27$\mathbf{b_s}$		-1$\AA$
Mg_3=	0.61$\mathbf{a_s}$+0.19$\mathbf{b_s}$		-2$\AA$	Mg_4=	0.75$\mathbf{a_s}$+0.98$\mathbf{b_s}$		-2$\AA$
Position des coudes pour une supermaille de 18 molécules :							
AB1=	C_4	AB2=	C_{20}	AB3=	C_{21}	AB4=	C_{11}
AB5=	C_{20}	AB6=	trans	AB7=	C_4	AB8=	trans
AB9=	C_5	AB10=	C_{20}	AB11=	C_{21}	AB12=	C_6
AB13=	trans	AB14=	C_{11}	AB15=	trans	AB16=	C_{15}
AB17=	C_{19}	AB18=	C_{13}	AB19=	C_{10}	AB20=	C_9
AB21=	C_{20}	AB22=	C_{17}	AB23=	trans	AB24=	trans
AB25=	C_{20}	AB26=	trans	AB27=	trans	AB28=	C_{17}
AB29=	trans	AB30=	trans	AB31=	trans	AB32=	trans
AB33=	C_{21}	AB34=	trans	AB35=	trans	AB36=	trans

Facteur de Debye-Waller et décalage des chaînes

Notre calcul indique un décalage vertical des chaînes $k = 2.4\mathring{A}$ soit une valeur proche de celle calculée par le modèle de Kmetko et al. [3]. On constate ensuite que les valeurs de U_x et U_y sont très faibles (U_x=0$\mathring{A}^2$ et U_y=0.2$\mathring{A}^2$) et comparables à celles que nous avons obtenues sur le système comprenant du Mn^{2+}. La valeur de U_z, cependant, est beaucoup moins élevée que précédemment (U_z=1.8$\mathring{A}^2$ soit $\sqrt{U_z}$=1.34$\mathring{A}$). Ceci est probablement dû au décalage vertical des molécules lié à la formation de petits cristallites (voir la section 7.1.3) peu sensibles aux fluctuations des ondes capillaires.

Organisation des chaînes hydrocarbonées

De la même façon que pour les molécules en présence de $MnCl_2$, les acides gras sont inclinés vers un premier voisin d'un angle $\theta = 0.9°$. Là encore, l'aire moléculaire calculée à partir des paramètres de maille ($\mathcal{A} = 22.3\mathring{A}^2$) est comparable à celle des phases inclinées sur l'eau pure (phases L_2 et $L"_2$).

Le calcul de l'azimuth des chaînes hydrocarbonées donne les angles suivants : $\alpha_1 = 45°$ et $\alpha_2 = 245°$. La différence entre ces deux angles ($\Delta\alpha = 200°$) indique que les chaînes sont pratiquement parallèles l'une à l'autre à 20° près.

L'observation de la position des coudes indique qu'une forte proportion des molécules s'écarte de la conformation tout-trans : 22 molécules sur 36 (61%) présentent un seul coude dans leur chaîne. De plus, 8 d'entre elles (36% des 22 molécules en conformation autre que tout-trans) ont un coude pour un carbone inférieur à C_{14}.

Orientation des têtes carboxyliques

Notre calcul donne les angles de rotation des têtes polaires suivants : β_1=290° et β_2=140°. La première tête forme donc un angle de 70° avec l'axe de la chaîne hydrocarbonée tandis que la seconde molécule forme un angle de 40° avec le même axe. Cet écart est probablement contraint par le surréseau inorganique sous-jacent.

6.6 Conclusion sur l'analyse des surstructures

Après avoir présenté notre méthode d'analyse dans le chapitre 4 et éprouvé sa validité sur des systèmes simples dans le chapitre 5, nous l'avons utilisé sur le système au centre de cette étude : les cristaux bidimensionnels formés par certains cations divalents au contact d'un film d'acide gras.

Pour effectuer cette analyse, nous avons besoin de données de diffraction de rayons x sous incidence rasante avec une très bonne statistique. Nous avons constaté que deux des quatre ions formant un surréseau - le Mn^{2+} et le Mg^{2+} - nous permettaient d'obtenir cette qualité de données ; nous avons donc employé notre méthode pour un film d'acide béhénique en présence de $MnCl_2$ dans un premier temps puis en présence de $MgCl_2$ dans un second temps.

Tout d'abord, nous avons constaté que l'ajout de nouveaux paramètres définissant le système (le décalage des molécules d'acide gras en z ainsi que le nombre et la position des cations divalents dans la maille) augmentaient considérablement le nombre de combinaisons possibles. Pour obtenir le résultat le plus fiable possible, nous avons utilisé la méthode de Patterson pour obtenir une estimation du nombre et de la position des cations divalents dans la maille élémentaire.

A l'aide de cette première information, nous avons pu utiliser la méthode d'analyse développée dans le chapitre 4. Nous avons alors proposé une structure pour un système comprenant un réseau inorganique constitué de Mn^{2+} en présence d'acide béhénique.

Le système comprenant un réseau inorganique de Mg^{2+} s'est révélé plus compliqué à étudier en raison de la faible masse atomique du magnésium. La meilleure valeur de χ^2 a été obtenue pour un système comprenant deux atomes de Mg et deux molécules d'eau (simulé par des atomes d'oxygène) ; cependant, le meilleur profil de courbes a été obtenu en présence de quatre atomes de Mg organisés en losange avec des distances entre atomes équivalentes à celles obtenues dans la brucite [63, 64].

Notre méthode d'analyse, complétée par l'utilisation de la fonction de Patterson, s'est révélée efficace pour déterminer la structure d'un système comprenant un réseau bidimensionnel de manganèse en présence d'acide béhénique. Nous avons de plus proposé deux structures possibles pour un système comprenant des ions magnésium, cependant il nous a été impossible de conclure sans études et analyses complémentaires.

Troisième partie

Cinétique d'adsorption de cations divalents à l'interface

Nous avons vu dans la section 2.2 que la présence de chlorures de cations divalents dans la sous-phase d'un film d'acide gras a des effets marqués sur la monocouche. Tandis que certains (comme le $CoCl_2$, le $BaCl_2$ ou le $NiCl_2$) condensent simplement le film pour lui donner une structure de phase S, d'autres ont un effet beaucoup plus important sur l'organisation des molécules d'acide gras. Parmi ceux-ci, on distingue deux types de structures différentes :

– en présence de $CaCl_2$, $CuCl_2$ ou $ZnCl_2$, le film prend une structure compacte (appelée phase X) inconnue sur les monocouches d'acides gras en l'absence de cations divalents.
– en présence de Mn^{2+}, Mg^{2+}, Cd^{2+} ou Pb^{2+}, on observe la formation d'un surréseau inorganique bidimensionnel au contact du film organique d'acides gras - dans une structure là aussi jamais observée en l'absence de cations divalents.

Dans la partie précédente, nous avons étudié cette deuxième catégorie. A l'aide d'une analyse cristallographique des spectres de rayons x sous incidence rasante de ces films, nous avons pu déterminer l'organisation précise des structures formées en présence de $MnCl_2$ et de $MgCl_2$ et en particulier la position des complexes cationiques organisés au contact du film organique.

Nous nous intéressons maintenant à l'adsorption des cations contenus dans la sous-phase, à la formation des complexes inorganiques et à leur influence sur le film d'acide gras au cours du temps. Dans la section 2.2.2, nous avons indiqué qu'il existe un seuil de concentration au-delà duquel on observe la formation immédiate du surréseau inorganique. De façon à pouvoir observer les différentes étapes de la condensation des ions, nous nous sommes placés en dessous de ce seuil à pression nulle ($\Pi = 0 mN.m^{-1}$). Nous avons alors observé les étapes de la formation du surréseau avec comme état initial une phase L_2 - phase observée pour un film sur eau pure à ces conditions de température et de pression de surface - et comme état final la structure stable présentant les surstructures et le film modifié.

Dans un premier chapitre, nous présenterons notre étude de l'adsorption des quatre ions définis par Kmetko et al. [3] comme formant un surréseau inorganique (le Mn^{2+}, le Mg^{2+}, le Cd^{2+} et le Pb^{2+}) en détaillant leurs caractéristiques. Dans un second chapitre, nous détaillerons les caractéristiques d'un film en présence de Cu^{2+} dont l'état final est une phase X.

Chapitre 7

Film organique et surréseau inorganique

7.1 États finaux

Dans la section 2.2.1, nous avons décrit la structure des films d'acide gras en présence de $CdCl_2$, $PbCl_2$, $MnCl_2$ et $MgCl_2$ à un pH basique (de l'ordre de pH 9) telle que définie par Leveiller et al. [1, 37] et Kmetko et al. [2, 3, 38]. Leur étude a consisté en une analyse par diffraction de rayons x sous indicence rasante de films d'acide gras (C_{20} et C_{21}) à basse température dans une fenêtre de pH très restreinte. Suivant le protocole défini au laboratoire antérieurement à cette thèse [39], nous avons observé ces phénomènes sur une monocouche d'acide béhénique (C_{22}) à T=20°C. Ces conditions de température, proches de la température ambiante, nous évitent de nombreux problèmes expérimentaux, en particulier une différence importante de température entre la sous-phase et l'air pouvant être à l'origine d'incertitudes quant aux conditions physiques réelles de l'interface.

En plus de l'analyse poussée des pics de diffraction obtenus sur des films d'acide béhénique en présence d'un surréseau de Mn^{2+} et de Mg^{2+} (voir le chapitre 6), nous avons étudié l'influence de l'ensemble des sels formant un surréseau au contact de la monocouche d'acide gras par deux méthodes complémentaires : la microscopie à l'angle de Brewster et la diffraction des rayons x sous incidence rasante. Pour chacun de ces systèmes, nous nous sommes placés à une concentration supérieure au seuil d'apparition immédiate des surstructures (voir la section 2.2.2) et nous avons comprimé la monocouche immédiatement après son dépôt jusqu'à des valeurs d'aire moléculaire moyenne comprises entre $22\mathring{A}^2$ et $23\mathring{A}^2$ que nous avons ensuite gardées constantes tout au long de l'expérience (pour une pression de surface $\Pi = 0\text{mN.m}^{-1}$).

Nous avons travaillé sur chacun de ces systèmes à trois pH différents (pH 5.5, 7.5 et 10.5) lorsque c'était possible. En effet, dès l'ajout des tampons à pH 7.5 et pH 10.5, un précipité se forme dans les solution aqueuses contenant le Pb^{2+}, de même que pour les solutions contenant du Mn^{2+} à pH 10.5,

et nous n'avons donc pas pu étudier ces films. De plus, on ne voit pas apparaître de surréseau à pH 5.5 sur les films en présence de $CdCl_2$ et $MnCl_2$, et ce quelle que soit la concentration en sel dissous dans la sous-phase. Nous avons constaté que la structure aussi bien de la monocouche d'acide béhénique que du surréseau ne varie pas en fonction de ce paramètre : le pH n'a d'influence que sur la concentration en sel nécessaire pour former un surréseau inorganique.

Nous avons finalement observé les effets d'une faible variation de température sur un film en présence de $MnCl_2$.

7.1.1 En présence de $CdCl_2$

Le seuil défini dans la section 2.2.2 pour obtenir immédiatement l'état final d'un film d'acide gras sur une solution de $CdCl_2$ à T=20°C est de 3.5 ions/tête à pH 7.5 et 1.7 ions/tête à pH 10.5. Il est important de noter qu'un film déposé sur une solution contenant une concentration en $CdCl_2$ supérieure à ce seuil se dégrade sous un faisceau de rayons x intense en l'espace d'une dizaine de minutes d'exposition. Par conséquent, nous avons étudié cette structure au LURE, le faisceau moins intense nous ayant permis d'éviter ce problème.

Les Fig. (7.1) et (7.2) présentent les résultats obtenus pour l'état final d'un film d'acide béhénique en présence de $CdCl_2$ 10 ions/tête à pH 7.5, T=20°C et $\Pi = 0$mN.m^{-1} (aire moléculaire de 23 $\AA^2$) par diffraction de rayons x sous incidence rasante et par microscopie à l'angle de Brewster. On observe sur la Fig. (7.1)b la présence de trois pics du premier ordre pour la structure du film d'acide gras : les pics $(1\bar{1})$ à $q_{xy} = 1.505$Å^{-1}, (10) à $q_{xy} = 1.523$Å^{-1} et (01) à $q_{xy} = 1.611$Å^{-1} avec une indexation de maille à une molécule ignorant les pics du surréseau. Le réseau dispose donc d'une maille élémentaire oblique de dimensions a=4.90$\AA$, b=4.63$\AA$ et $\gamma = 122.5°$ (a'=4.90$\AA$, b'=7.80$\AA$ et $\gamma' = 90.6°$ pour une maille à deux molécules). On remarque aussi sur la Fig. (7.1)c que les pics $(1\bar{1})$ et (01) sont hors du plan ($q_z \neq 0\AA^{-1}$) avec des valeurs pour le pic $(1\bar{1})$ de $q_z = 0.28\AA^{-1}$ et pour le pic (01) de $q_z = 0.14\AA^{-1}$. Les molécules sont donc inclinées vers une direction intermédiaire ($\Phi = 57.4°$) pour un angle d'inclinaison $\theta = 6.9°$ (voir l'appendice C pour le calcul des paramètres de maille, de l'angle θ et de la direction Φ d'inclinaison).

La Fig. (7.1)a représente le spectre obtenu pour les pics du premier ordre de l'organisation du réseau inorganique. Les pics sont indexés grâce aux pics du second ordre dans une maille à une seule molécule. Le pic (01) est à $q_{xy} = 0.497$Å^{-1}, le pic $(1\bar{1})$ à $q_{xy} = 0.687$Å^{-1} et le pic (10) à $q_{xy} = 0.800$Å^{-1} soit des paramètres de la maille inorganique $a_s = 9.15$Å, $b_s = 14.63$Å et $\gamma_s = 120.2°$. Comme nous l'avons déjà indiqué précédemment, la maille élémentaire du surréseau est commensurable avec la maille élémentaire des acides gras. Ici, on retrouve la maille inorganique pour $a_s = 2 \times a$ et $b_s = 3 \times b$.

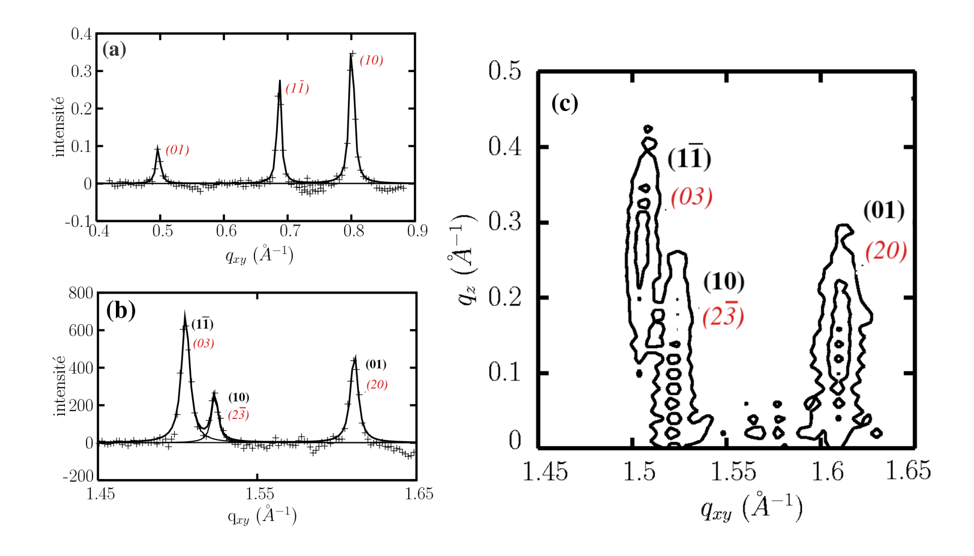


FIG. 7.1 – *Etat final d'un film d'acide béhénique (C_{22}) sur une solution de $CdCl_2$ pour une concentration supérieure à la concentration d'apparition immédiate des surstructures (voir la section 2.2.2). Les figures représentent des spectres de diffraction de rayons x sous incidence rasante contenant les pics du premier ordre définissant l'organisation du surréseau inorganique (a) et du réseau des molécules d'acide béhénique (b). La figure c est un diagramme représentant la composante verticale q_z du vecteur d'onde en fonction de sa composante q_{xy} avec l'intensité en lignes de niveaux. L'indexation est établie en gras pour la maille à une molécule du réseau des acides gras et en italique à partir de la maille du surréseau inorganique.*

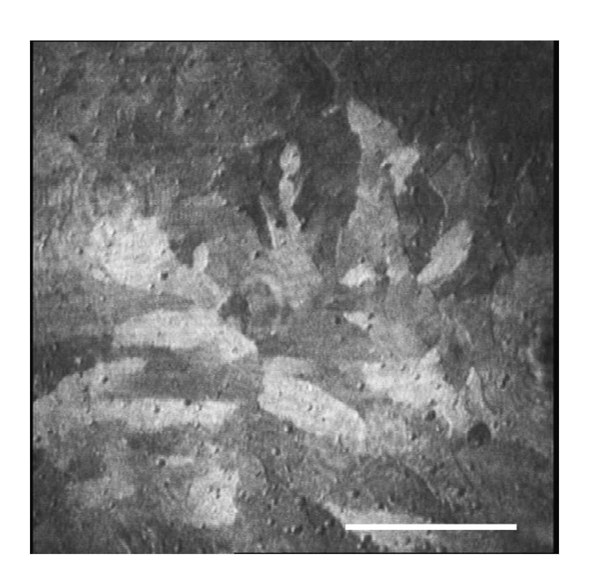


FIG. 7.2 – *Image obtenue par microscopie à l'angle de Brewster de l'état final d'un film d'acide béhénique (C_{22}) sur une solution de $CdCl_2$ pour une concentration supérieure à la concentration d'apparition immédiate des surstructures (voir la section 2.2.2). La barre blanche représente 200µm.*

Une image obtenue par microscopie à l'angle de Brewster [Fig. (7.2)] permet de constater la présence de régions de niveaux de gris différents très contrastés indiquant une anisotropie optique forte liée à l'inclinaison des molécules à la surface de l'eau. Il est aussi intéressant de noter que les domaines de niveaux de gris différents sont beaucoup plus étendus que dans le cas d'une phase L_2, indiquant probablement une structure plus ordonnée que celle des phases inclinées obtenues sur l'eau sans cations divalents. On remarquera finalement la présence de nombreuses petites zones noires de phase gazeuse dans le film pourtant comprimé jusqu'à une aire moléculaire moyenne assez faible ($23\mathring{A}^2$/molécule), ce qui constitue un bon indicateur de la condensation rapide du film.

7.1.2 En présence de $MnCl_2$

La structure de l'état final d'un film d'acide gras en présence d'une solution de $MnCl_2$ pour une concentration supérieure au seuil d'apparition immédiate des surstructures (7 ions/tête, voir la section 2.2.2) décrite par diffraction de rayons x sous incidence rasante a été analysée dans la section 6.4. Nous nous intéresserons ici aux modifications de la structure du film dans son état final en fonction d'une faible variation de température.

Les paramètres de la maille élémentaire d'un réseau d'acide béhénique en présence d'une solution de $MnCl_2$ 20 ions/tête à pH 7.5 et T=20°C sont de a=4.99$\mathring{A}$, b=4.48$\mathring{A}$ et γ=123.4° pour une maille à une molécule (a'=4.99$\mathring{A}$, b'=7.49$\mathring{A}$ et γ'=89.8° pour une maille à deux molécules). Les paramètres de la maille du surréseau inorganique, quant à eux, sont a_s=4.99$\mathring{A}$, b_s=9.02$\mathring{A}$ et γ_s=124.0° et donc commensurables avec les paramètres du réseau organique : $a_s = 1 \times a$ et $b_s = 2 \times b$.

La Fig. (7.3) présente l'état final d'un film d'acide béhénique sur une solution de $MnCl_2$ à pH 7.5 pour des températures T=18°C, T=20°C et T=22°C. On remarque sur les figures de diffraction de rayons x sous incidence rasante [Fig. (7.3)a1, b1 et c1] que l'ensemble des pics est présent aux trois températures avec les mêmes positions en q_{xy}. Seule l'intensité des pics est différente. A T=18°C et T=20°C, les pics ($1\overline{2}$) et (02) ont une intensité identique. Cependant, si le pic ($1\overline{1}$) garde une intensité identique aux deux températures, l'intensité du pic (01) devient plus faible à plus haute température : cette différence d'intensité indique probablement que le surréseau inorganique présente un ordre à plus longue portée à 18°C qu'à 20°C. Cette observation est confirmée par les images de microscopie à l'angle de Brewster aux deux températures : à T=18°C [Fig. (7.3)a2], on voit des régions de niveaux de gris présentant un contraste faible mais bien visible caractéristique d'une anisotropie optique liée au réseau moléculaire ; tandis qu'à T=20°C [Fig. (7.3)b2] cette anisotropie optique, bien que toujours visible, est plus faible. Enfin, à T=22°C l'intensité globale des pics de diffraction chute d'un facteur 3 [Fig. (7.3)c1] et le film observé par microscopie à l'angle de Brewster ne présente plus d'anisotropie optique visible [Fig. (7.3)c2].

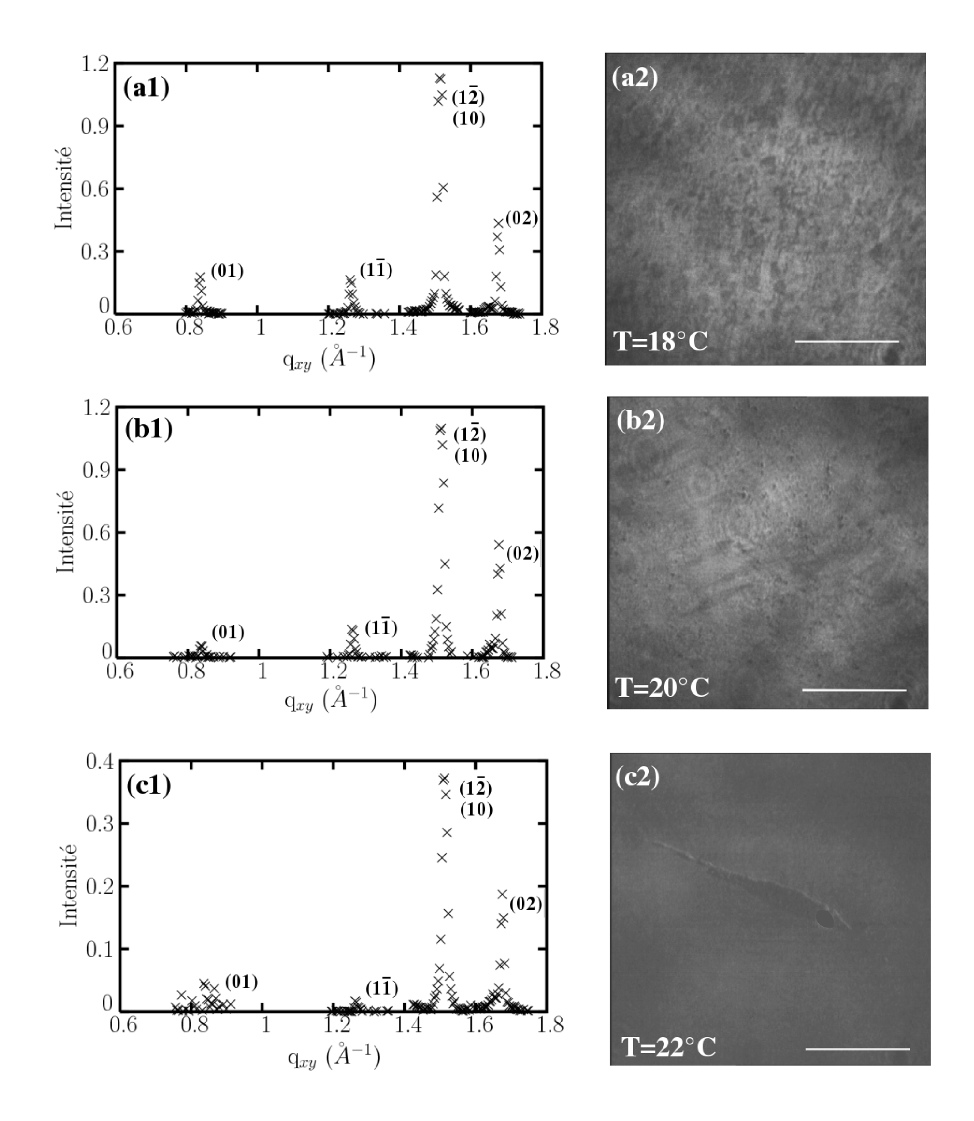


FIG. 7.3 – *Etat final d'une monocouche d'acide béhénique sur une solution de $MnCl_2$ à pH 7.5 et à T=18°C (a1 et a2), T=20°C (b1 et b2) et T=22°C (c1 et c2). À gauche les pics du premier ordre obtenus par diffraction de rayons x sous incidence rasante (a1, b1 et c1), l'indexation est déterminée pour la maille inorganique. L'échelle en intensité de la figure c1 est différente de celle des figures a1 et b1. A droite les images de microscopie à l'angle de Brewster (a2, b2 et c2), la barre blanche représentant 200µm.*

Ces résultats viennent préciser l'hypothèse d'une zone restreinte en température pour laquelle on voit apparaitre les surstructures. Nous avons déjà évoqué dans la section 2.2.1 que le surréseau se formait uniquement lorsque les conditions de température et de longueur de chaîne correspondait à la zone du diagramme de phases pour laquelle on avait l'enchaînement des phase L_2, L'_2 et S (voir la Fig. (1.6) de la section 1.2.2). Cette observation est confirmée par notre étude en température : en effet, à T=18°C, le système se situe sans ambiguité dans cette zone - d'où l'intensité des surstructures ; tandis qu'à T=22°C, les conditions de température sont très proches de la frontière avec l'enchaînement des phases L_2 et LS - ce qui amène une baisse de l'intensité des surstructures.

7.1.3 En présence de $MgCl_2$

Le seuil d'apparition immédiate des surstructures pour un film d'acide gras sur une solution de $MgCl_2$ est de 11230 ions/tête à pH 5.5, 3510 ions/tête à pH 7.5 et 1.4 ions/tête à pH 10.5. L'intégralité de l'analyse des pics de diffraction de rayons x sous incidence rasante de l'état final d'un film d'acide béhénique sur une solution de $MgCl_2$ à pH 5.5 est décrite dans la section 6.5. Nous ne présenterons ici que sur les paramètres de la maille élémentaire et les images obtenues par microscopie à l'angle de Brewster.

Par diffraction des rayons x sous incidence rasante, sur un film d'acide béhénique en présence de $MgCl_2$ 20 ions/tête à pH 10.5 et T=20°C, on obtient à l'aide de l'indexation des pics [Fig. (7.4)] les paramètres de la maille élémentaire du réseau des molécules d'acide gras et du surréseau inorganique. La maille élémentaire du réseau des molécules d'acide béhénique est a=4.99$\AA$, b=4.51$\AA$ et γ=122.4° pour une maille à une seule molécule (a'=4.99$\AA$, b'=7.62$\AA$ et γ'=89.7° pour une maille à deux molécules). Les paramètres de la maille élémentaire du surréseau inorganique sont de a_s=9.87$\AA$, b_s=9.04$\AA$ et γ_s=123.1° soit des dimensions commensurables avec celles du réseau d'acide gras : a_s=2×a et b_s=2×b.

La Fig. (7.5)a montre une image obtenue par microscopie à l'angle de Brewster de l'état final d'une monocouche d'acide béhénique sur une solution de $MgCl_2$. On distingue une granulosité sur l'image indiquant une légère anisotropie optique liée au réseau, avec des domaines à la limite de résolution du microscope ($\approx$ 1 μm). Cependant, contrairement aux états finaux observés sur d'autres solutions de cations divalents, on observe un changement du film au cours du temps. Au bout d'une trentaine de minutes à pH 10.5 (ou de quelques minutes à pH 5.5), on voit apparaître une petite zone d'anisotropie optique due à l'inclinaison des molécules qui va rapidement s'étendre sur l'ensemble du

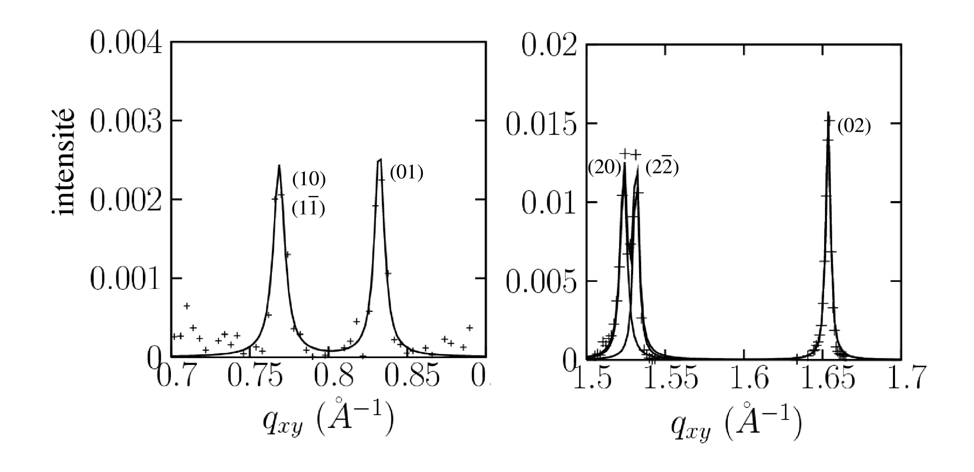


FIG. 7.4 – *Etat final d'une monocouche d'acide béhénique sur une solution de $MgCl_2$ à pH 10.5 et à T=20° C obtenu par diffraction de rayons x sous incidence rasante. A gauche, les deux pics du premier ordre du surréseau inorganique ; à droite, les trois pics du premier ordre déterminant le réseau des molécules d'acide gras. Ces pics ont été obtenus sur la ligne ID10b du synchrotron de l'ESRF en utilisant un cristal analyseur.*

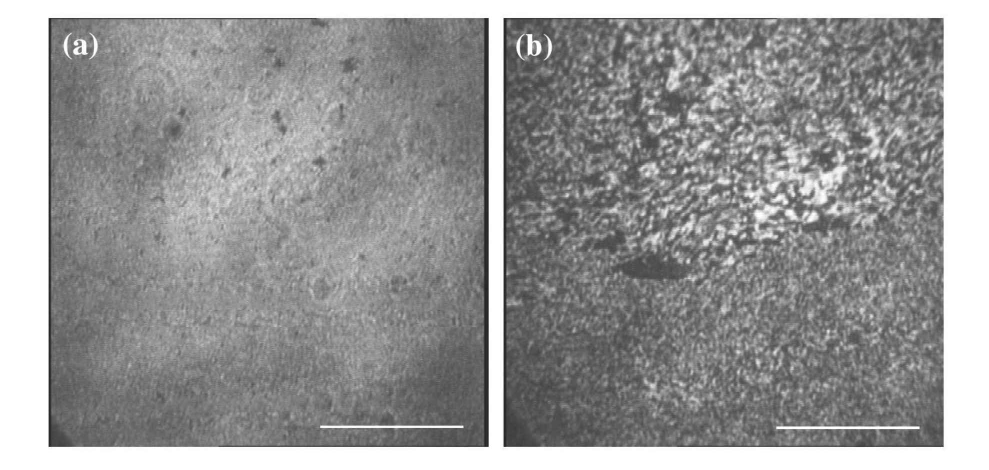


FIG. 7.5 – *Images au microscope à l'angle de Brewster de l'état final d'une monocouche d'acide béhénique sur une solution de $MgCl_2$ à pH 5.5 et à T=20° C (a) et après une exposition de quelques minutes au laser du microscope (b). La barre blanche représente 200µm.*

film [Fig. (7.5)b]. Ce phénomène est accompagné d'une forte augmentation de la fluidité du film : alors qu'à l'état final il est très rigide (le film ne bouge pratiquement pas à la surface de la cuve), il devient soudainement extrêmement mobile. De plus, l'ajout d'un atténuateur diminuant la puissance du laser par 100 n'a aucun effet. Cette modification n'ayant jamais été observée par diffraction de rayons x sous incidence rasante, elle est probablement liée à l'éclairement du film par le laser du microscope. La propagation rapide de l'anisotropie optique ainsi que sa persistance malgré une baisse importante de la puissance du laser nous permet d'écarter l'idée d'un échauffement local du film. Une hypothèse plus probable est celle d'une absorption par le système de la lumière visible du laser sur une bande assez large (des expériences avec un laser rouge λ=633nm ont donné le même résultat). Le $MgCl_2$ en solution ne formant pas de complexes absorbant la lumière visible, il semble donc que la formation du surréseau inorganique à l'interface soit la cause de ce phénomène. Nous avons vu dans la section 6.5 qu'il était nécéssaire d'ajouter des molécules d'eau dans le modèle du surréseau formés par le Mg^{2+} au contact de la monocouche, ce qui indique un arrangement complexe des différents atomes du système. Plusieurs éléments peuvent être à l'origine de cette absorption, qu'il s'agisse de l'interaction entre les complexes ioniques ou bien des liaisons qu'ils forment avec les têtes carboxyliques des acides gras, voire d'une structure comprenant les complexes, les têtes carboxyliques et le réseau de liaisons hydrogène.

7.1.4 En présence de $PbCl_2$

Nous avons étudié l'effet d'une solution de $PbCl_2$ sur un film d'acide béhénique à pH 5.5. Au pH de l'eau pure, le seuil d'apparition immédiate des surstructures déterminé à l'aide d'isothermes [39] est de 59 ions/tête. Les pics de diffraction présentés ici ont été obtenus au LURE à Orsay.

Par diffraction de rayons x sous incidence rasante, l'état final d'un film d'acide béhénique sur une solution de $PbCl_2$ 100 ions/tête à pH 5.5 et T=20°C est caractérisé par la présence d'un très grand nombre de pics de diffraction dans le plan. La Fig. (7.6) présente les pics du premier ordre pour le surréseau inorganique et pour le réseau des molécules d'acide gras. Les trois pics du premier ordre du réseau d' acide béhénique sont aux positions : pour le pic (22) $q_{xy} = 1.491Å^{-1}$, le pic $(2\bar{5})$ $q_{xy} = 1.525Å^{-1}$ et le pic $(4\bar{3})$ $q_{xy} = 1.603Å^{-1}$; l'indexation étant donnée pour la maille du surréseau. Avec ces positions et l'indexation, nous pouvons calculer les paramètres de maille : a = 4.92Å, b = 4.59Å et $\gamma = 121.3°$ pour la maille à une molécule (a′ = 4.92Å, b′ = 7.84Å et $\gamma' = 88.9°$ pour la maille à deux molécules).

Les pics du premier ordre décrivant le surréseau inorganique sont aux positions : pour le pic (01) $q_{xy} = 0.3602Å^{-1}$, pour le pic $(1\bar{1})$ $q_{xy} = 0.4204Å^{-1}$ et pour le pic (10) $q_{xy} = 0.4859Å^{-1}$ soit des

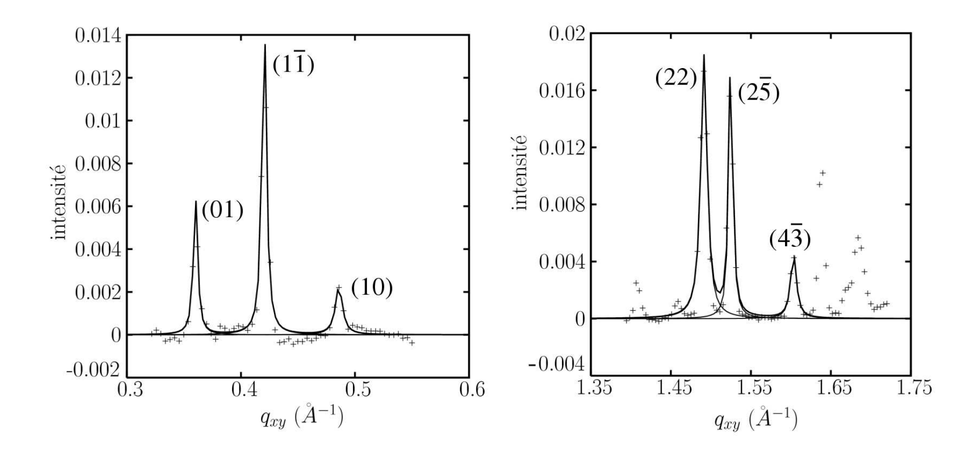


FIG. 7.6 – *Etat final d'une monocouche d'acide béhénique sur une solution de $PbCl_2$ à pH 5.5 et à T=20° C obtenu par diffraction de rayons x sous incidence rasante. A gauche, les trois pics du premier ordre du surréseau inorganique ; à droite, les trois pics du premier ordre déterminant le réseau des molécules d'acide gras ont été analysés (ligne), les autres pics correspondent à des pics d'ordre supérieur du surréseau inorganique.*

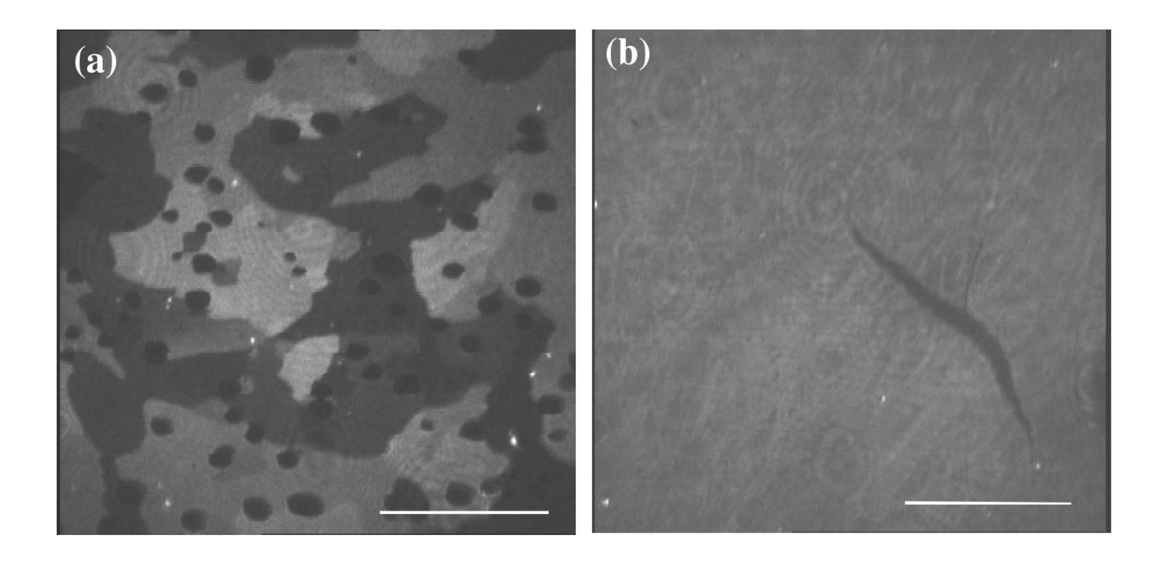


FIG. 7.7 – *Images par microscopie à l'angle de Brewster de l'état final d'une monocouche d'acide béhénique sur une solution de $PbCl_2$ à pH 5.5 et à T=20° C. Sur l'image a, les niveaux de gris observés correspondent à une anisotropie optique liée au réseau moléculaire avec de grands domaines ; les petites zones noires sont des zones de gaz produites par la condensation rapide du film. Sur l'image b obtenue sans analyseur, on observe une fracture provoquée par la rapide condensation du film. La barre blanche représente 200µm.*

paramètres de réseau $a_s = 15.28$Å, $b_s = 20.42$Å et $\gamma_s = 121.3°$. Le surréseau inorganique est lié au réseau organique par la relation vectorielle $\mathbf{a_s} = 4 \times \mathbf{a} + 2 \times \mathbf{b}$ et $\mathbf{b_s} = -3 \times \mathbf{a} + 2 \times \mathbf{b}$.

La Fig. (7.7) présente des images de l'état final d'une monocouche d'acide béhénique sur une solution de $PbCl_2$ à pH 5.5 obtenues par microscopie à l'angle de Brewster. On observe immédiatement les grands domaines de niveaux de gris différents qui indiquent la présence d'une forte anisotropie optique. Les molécules du film n'étant pas inclinées dans l'état final, cette anisotropie optique est due à l'organisation du réseau et plus précisément des complexes formés par les ions Pb. Une forte condensation est, de plus, visible sur les images par la présence de nombreuses grandes zones de phase gazeuse [Fig. (7.7)a] ainsi que de véritables “fractures” du film [Fig. (7.7)b].

7.1.5 Récapitulatif sur les états finaux

Tout d'abord, on constate que les états finaux que nous avons obtenus sur des films d'acide béhénique (C_{22}) à T=20°C en présence de sels de cations divalents sont identiques à ceux obtenus dans la littérature sur l'acide arachidique (C_{20}) à T=9°C ou héneicosanoique (C_{21}) à T=9.2°C. Ensuite, le pH n'a pas d'influence sur la structure de cette phase qui présente toujours les mêmes caractéristiques ; il a uniquement un effet sur la quantité de sel nécessaire pour que le surréseau inorganique se forme.

On observe que les phases finales ont toutes des caractéristiques différentes (taille des domaines variant d'un système à l'autre, inclinaison des molécules en présence d'un surréseau de Cd^{2+}, forte anisotropie optique liée au surréseau formé par le Pb^{2+}, etc.) : la structure du système est donc fortement dépendante de la nature des cations divalents présents dans la sous-phase.

7.2 Analyse des cinétiques d'adsorption

Dans la section précédente, nous avons décrit les états finaux obtenus pour des films d'acide béhénique déposés sur des solutions contenant certains chlorures de cations divalents pour des concentrations supérieures au seuil d'apparition immédiate des surstructures défini dans la section 2.2.2 en utilisant les techniques de microscopie à l'angle de Brewster et de diffraction des rayons x sous incidence rasante. Nous allons à présent nous pencher sur l'analyse des cinétiques d'adsorption des ions en utilisant des concentrations en sel dans la sous-phase inférieures au seuil et en suivant les modification de la structure du réseau formé par les molécules d'acide gras.

7.2.1 Procédures d'analyse de la cinétique

L'étude d'une cinétique d'adsorption n'est jamais aisée. Nous avons utilisé trois techniques d'observation et d'analyse (décrites dans les chapitres 1 et 3) : les isothermes, la microscopie à l'angle de Brewster et la diffraction de rayons x sous incidence rasante. Ces techniques ont été développées pour étudier des systèmes dans un état stable sur la période d'analyse et ne sont pas couramment utilisées pour observer des modifications du système au cours du temps.

Tout d'abord, nous avons constaté que la structure des films dans l'état final était identique à la fin de la cinétique pour des concentrations en cations divalents inférieures au seuil d'apparition immédiate des surstructures et pour des concentrations supérieures à ce seuil. Nous avons de plus observé que la séquence des phases au cours de la cinétique était elle aussi indépendante de la concentration en ions. Cette concentration fait uniquement varier la durée totale de l'expérience : plus la quantité d'ions sera inférieure au seuil, plus le temps que mettra le film à atteindre la phase finale sera long.

Cette particularité nous a permis d'adapter la vitesse de la cinétique aux contraintes des différentes techniques d'étude. Ainsi, l'acquisition d'une image par le microscope à l'angle de Brewster ne prenant que quelques secondes, nous avons pu effectuer de nombreuses expériences rapides. La vitesse d'obtention d'un spectre de diffraction de rayons x sous incidence rasante, quant à elle, est liée à deux facteurs : le nombre de points dans l'intervalle de q_{xy} étudié et le temps de comptage de chaque point correspondant à une position précise en q_{xy}. Le choix de ces deux paramètres dépend de l'intensité du faisceau de rayons x : un faisceau très intense permettra d'obtenir des spectres de bonne qualité pour un temps de comptage faible (2 à 5 secondes par point) mais provoquera invariablement une dégradation du film tandis qu'un faisceau moins intense demandera un temps de comptage plus important pour obtenir la même précision.

Le temps d'acquisition d'un spectre sur les lignes de l'ESRF ou de HASYLAB au DESY varie de 10 à 20 min. A ces deux endroits, nous avons utilisé un PSD classique pour recueillir le faisceau diffracté. L'intensité du faisceau provoquant une dégradation de la monocouche, nous avons uniquement observé l'évolution des pics du premier ordre de l'organisation du réseau des molécules d'acide gras ($q_{xy} \in [1.40\AA^{-1} - 1.70\AA^{-1}]$) et nous avons déplacé la cuve sous le faisceau d'une acquisition à l'autre, ce qui a limité le nombre total de spectres obtenus pour une même cinétique.

Le synchrotron DCI du LURE était une source de première génération produisant un faisceau de rayons x d'intensité beaucoup plus faible que celui des synchrotrons décrits précédemment. Pour obtenir un temps d'acquisition court avec une résolution suffisante (bien qu'inférieure à celle obtenues sur les lignes précédentes), nous avons utilisé un détecteur 2D conçu et développé par Goldmann et al. [50]. Nous avons ainsi réduit le temps d'acquisition d'un spectre à 5 min tout en évitant les

problèmes de dégradation rapide de la monocouche.

De façon à obtenir des résultats comparables, nous avons appliqué la même procédure pour la mise en place du système expérimental : nous avons versé le même volume de solution saline pour toutes les expériences effectuées sur la même cuve, puis nous avons déposé la solution d'acide béhénique (C=1.14 10^{-3} mol.L^{-1}) pour une aire moléculaire moyenne de 37Å^2 ; nous avons ensuite comprimé le film jusqu'à obtenir une aire moléculaire moyenne de 23Å^2 qui sera ensuite maintenue constante tout au long de l'expérience (pour une pression de surface $\Pi = 0mN.m^{-1}$). La fin de la compression correspondra à $t = 0min$.

7.2.2 Cinétique possédant une phase intermédiaire

a. La phase intermédiaire

Au cours de nos observations, nous avons mis en évidence l'existence de deux types de cinétiques d'adsorption. Le premier type est une cinétique présentant une succession de phases allant de l'état initial (phase L_2) à l'état final en passant par un état intermédiaire. L'adsorption des ions Cd^{2+}, Mg^{2+} et Mn^{2+} appartient à ce type. Le second type ne présente pas d'état intermédiaire : la monocouche passe de l'état initial à l'état final par une suite de phases organisées existant sur eau pure. C'est le cas lors de l'adsorption des ions Pb^{2+}.

L'état intermédiaire est une structure transitoire au cours de la cinétique - dans laquelle aucune organisation des ions n'est observée expérimentalement -, il n'est donc pas stable dans le temps. Cependant, ses caractéristiques étant très proches entre les différents systèmes, nous l'appellerons *phase intermédiaire* ou phase I dans la suite du texte.

Par diffraction de rayons x sous incidence rasante [Fig. (7.8)a] elle présente généralement, lors de son apparition, un seul pic large dans le plan : les molécules sont donc verticales à la surface de l'eau, avec un maximum d'intensité pour $q_{xy} \in [1.5\AA^{-1} - 1.6\AA^{-1}]$ et une largeur à mi-hauteur proche de $0.8\AA^{-1}$ soit une portée de l'ordre positionnel très petite (une trentaine d'$\AA$). Au cours du temps ce pic devient asymétrique, le réseau hexagonal des acide gras se distord donc légèrement. Ce pic asymétrique correspond à deux pics larges très proches et leurs caractéristiques sont déterminées par deux lorentziennes. Ces deux pics correspondent à un pic dégénéré (11) $(1\bar{1})$ et un pic (02) ; comme nous n'avons observé aucun pic du second ordre pour cette phase, leur indexation a été déterminée par rapport à l'évolution de la maille élémentaire au cours du temps de manière à éviter toute rupture brutale entre les différentes phases.

En microscopie à l'angle de Brewster, un film en phase I est complètement isotrope [Fig. (7.8)b].

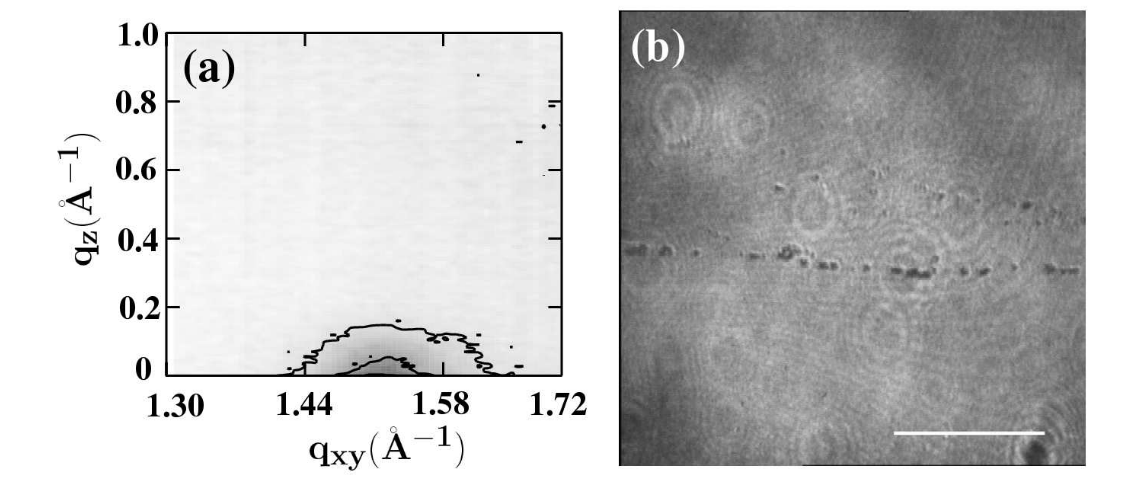


FIG. 7.8 – *Phase intermédiaire obtenue lors de la cinétique d'adsorption du Mg^{2+}. (a) Spectre obtenu par diffraction des rayons x sous incidence rasante ; la valeur de q_z est donnée en fonction de q_{xy} avec l'intensité en niveaux de gris. (b) Image de microscope à l'angle de Brewster ; la barre blanche représente 200µm.*

b. Adsorption des ions Cd^{2+}

Comme nous l'avons vu dans la section 7.1.1, les molécules de l'état final d'un film en présence de $CdCl_2$ sont inclinées à la surface de l'eau. Contrairement aux autres états finaux décrits dans la section précédente, il est facile d'observer cet état par microscopie à l'angle de Brewster à cause de la présence de domaines de niveaux de gris différents très contrastés liés à l'anisotropie optique de la monocouche. Pour cette raison, nous avons tout d'abord étudié en détail la cinétique d'adsorption des ions Cd^{2+} sous un film d'acide béhénique en présence de $CdCl_2$ de concentration 2 ions/tête à pH 7.5 et T=20°C [65].

Pour observer la cinétique à l'échelle de l'ensemble de la monocouche, nous avons tout d'abord mesuré des isothermes en faisant varier le temps de repos sur la cuve avant de lancer la compression. Les résultats sont reportés sur la Fig. (7.9). On remarque immédiatement une similitude entre la forme des courbes au cours du temps (due à la cinétique d'adsorption des cations) et celle des courbes pour une concentration croissante de la solution de $CdCl_2$ [Fig. (2.8) de la section 2.2.2]. La vitesse de cinétique du film est donc dépendante de la concentration en ions de la sous-phase. Si on compare le film comprimé immédiatement après le dépôt (t=0min) avec un film d'acide béhénique sur une sous-phase sans cations divalents, on constate une condensation rapide de la monocouche : la pression de surface commence à monter à une aire moléculaire moyenne de $21.5Å^2$ au lieu de $23Å^2$ sur eau pure ; on n'observe plus le plateau de la transition L_2-L'_2 mais uniquement une légère

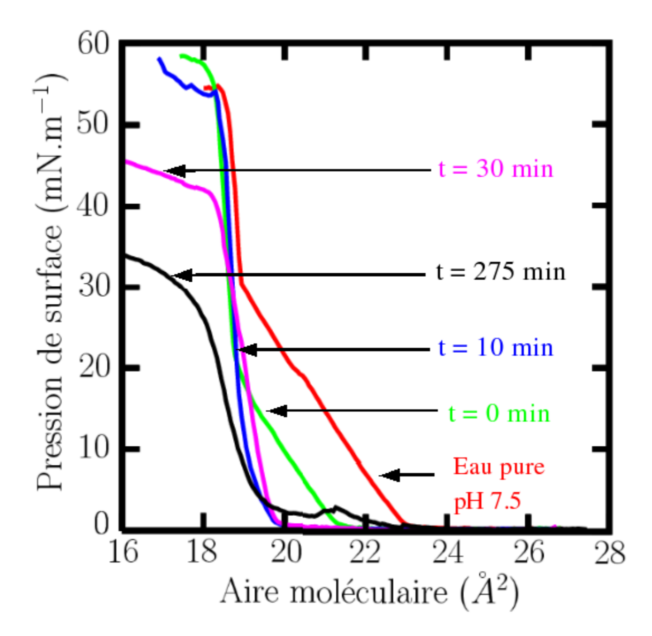


FIG. 7.9 – *Isothermes effectuées sur une monocouche d'acide béhénique sur une solution de $CdCl_2$ (2 ions/tête, pH 7.5), en fonction du temps de repos avant la compression du film. L'isotherme de l'acide béhénique sur eau pure à pH 7.5 est ajouté pour comparaison.*

rupture de pente à $\Pi = 13 mN.m^{-1}$. Finalement, la pression de transition entre la phase L'$_2$ et la phase S descend de $\Pi_t = 32 mN.m^{-1}$ à $\Pi_t = 18 mN.m^{-1}$. A t=10 min, le film est extrêmement dense : la pression de surface commence à monter pour une aire moléculaire moyenne de $20 \mathring{A}^2$ et croît très rapidement jusqu'à 55mN.m^{-1}. A t=30min, on observe une modification de la courbe lorsque la pression devient supérieure à $40 mN.m^{-1}$, sa forme est alors chaotique et typique d'un film en présence d'un surréseau. Finalement, à t=275min le film est en phase finale et l'isotherme présente une forme globale chaotique liée à la forte rigidité en présence du surréseau.

L'évolution du film au cours du temps par microscopie à l'angle de Brewster [Fig. (7.10)] et par diffraction des rayons x sous incidence rasante [Fig. (7.11)] permet de bien mettre en évidence les différentes phases observées et les transitions entre ces phases.

A $t = 0min$, le film est en phase L_{2h}, c'est-à-dire qu'il présente par diffraction des rayons x sous incidence rasante un pic dans le plan et un pic hors du plan (voir la section 5.5). L'angle d'inclinaison des molécules est alors de 23°. Au microscope à l'angle de Brewster, le film présente des régions de niveaux de gris différents très contrastés typiques d'une anisotropie optique liée à l'inclinaison des molécules, chacune des régions correspondant à une direction azimutale différente [Fig. (7.10)a]. L'angle d'inclinaison décroît ensuite régulièrement au cours du temps jusqu'à une valeur de 14.5°.

A partir de $t = 80min$, on voit apparaître un nouveau pic de diffraction correspondant à la phase

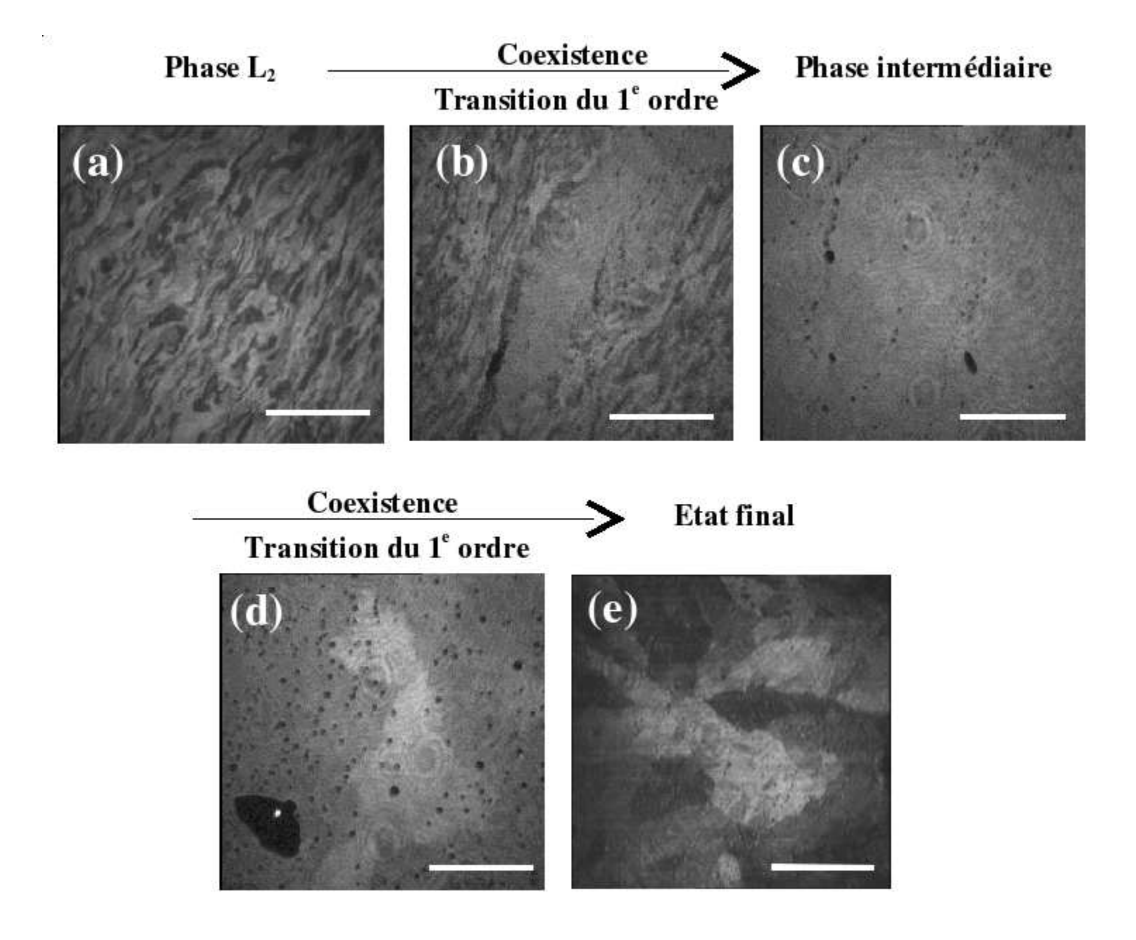


FIG. 7.10 – *Séquence de la cinétique d'adsorption des ions Cd^{2+} sur un film d'acide béhénique (C_{22}) à pH7.5 observé par microscopie à l'angle de Brewster [65]. L'état initial (phase L_2) (a) est suivi d'une phase intermédiaire (c) par une transition du premier ordre (coexistence entre la phase inclinée et la phase isotrope) (b) ; une seconde transition du premier ordre (d) amène à l'état final de la monocouche en présence du surréseau inorganique (e). La barre blanche représente 200 μm.*

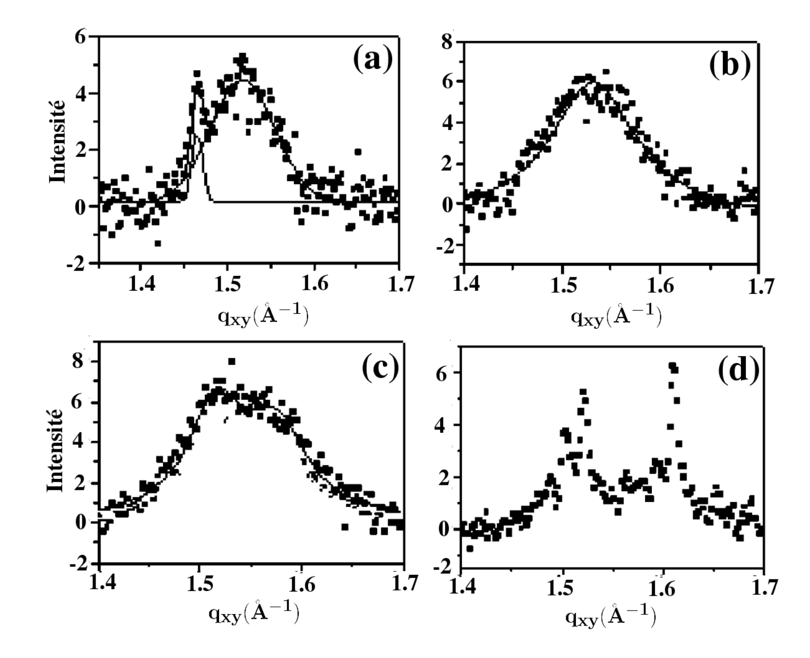


FIG. 7.11 – *Spectres de diffraction de rayons x sous incidence rasante dans le plan horizontal intégrés sur toutes les valeurs de q_z d'un film d'acide béhénique (C_{22}) sur une solution de $CdCl_2$ (2 ions/tête, pH 7.5) en fonction du temps passé sur la cuve : (a) t=95 min, transition du premier ordre entre la phase L_{2h} et la phase I ; (b) t=105 min, phase I avec un seul pic ; (c) t=125 min, phase I avec deux pics ; (d) t=175 min, transition du premier ordre entre la phase I et l'état final. Ces spectres ont été obtenus au LURE à l'aide d'un détecteur 2D.*

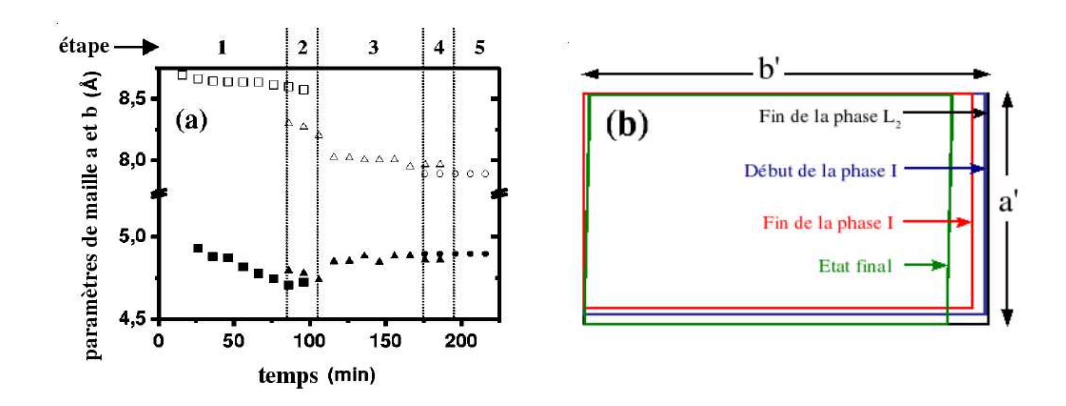


FIG. 7.12 – *(a) Evolution au cours du temps des paramètres de maille a' (symboles pleins) et b' (symboles vides) du réseau d'un film d'acide béhénique sur une solution de $CdCl_2$ (2 ions/tête, pH 7.5). Les cinq étapes correspondent à : 1 = phase L_{2h} (carrés) ; 2 = transition entre la phase l_2h et la phase I ; 3 = phase I (triangles) ; 4 = transition entre la phase I et l'état final ; 5 = état final (cercles). (b) Représentation schématique de la maille à deux molécules pour les différentes phases.*

I avec un maximum d'intensité pour $q_{xy} = 1.519Å^{-1}$ et une largeur à mi-hauteur $w = 0.82Å^{-1}$ (soit une longueur de corrélation de $30Å$) [Fig.(7.11)a]. Les paramètres de la maille élémentaire de la phase intermédiaire peuvent être déterminés à partir de la position des pics : $a' = 4.79Å$, $b' = 8.30Å$ et $\gamma' = 90°$. Jusqu'à $t = 100min$, l'intensité du pic de phase I croît tandis que celle des pics de phase L_{2h} se réduit. La coexistence de ces deux phases indique donc une transition du premier ordre, confirmée par microscopie à l'angle de Brewster par l'apparition de régions isotropes au contact des régions anisotropes [Fig. (7.10)b].

De $t = 100min$ à $t = 160min$, le film est complètement en phase I au départ avec un seul pic [Fig. (7.11)b] puis, à partir de $t = 110min$, on voit apparaître une asymétrie indiquant la présence de deux pics très proches [Fig. (7.11)c]. Par microscopie à l'angle de Brewster, le film est complètement isotrope [Fig. (7.10)c].

De $t = 160min$ à $t = 190min$, on voit apparaître sur le spectre de diffraction de rayons x sous incidence rasante trois pics très fins en présence des pics larges de la phase I [Fig. (7.11)d]. Ces pics fins correspondent à ceux de la phase finale de l'adsorption du Cd^{2+} au contact du film (voir la section 7.1.1). Les molécules étant inclinées dans l'état final, on observe sur une image de microscopie à l'angle de Brewster l'apparition de grandes zones de niveaux de gris différents [Fig. (7.10)d].

Au-delà de $t = 190min$, le film est entièrement dans son état final [Fig. (7.10)e].

Nous avons reporté sur la Fig. (7.12)a l'évolution des paramètres de la maille à deux molécules a' et b' au cours du temps. A l'aide de cette évolution, nous avons supposé que l'indexation des pics de la phase I était identique à celui d'une phase S, c'est-à-dire avec le pic dégénéré $(11)(1\overline{1})$ suivi du pic (02) à plus grand q_{xy}. Si on représente les paramètres de la maille à deux molécules a' et b' pour les différentes phases au cours de la cinétique [Fig. (7.12)b], on constate que b' est identique entre la fin de la phase L_2 et le début de la phase I puis décroît jusqu'à l'état final. Le paramètre a' est identique entre la phase L_2 et la phase finale, toutes deux inclinées, et plus faible en phase I.

L'ensemble de cette cinétique a été observé à pH 10.5 par microscopie à l'angle de Brewster sans constater de modification de la séquence des phases. Cependant, il serait nécessaire d'étudier le système à ce pH par diffraction de rayons x sous incidence rasante pour conclure définitivement.

c. Adsorption des ions Mn^{2+}

La séquence des phases de la cinétique d'adsorption des ions Mn^{2+} à pH 7.5 est identique à celle des ions Cd^{2+} : on observe trois phases (L_{2h}, I et finale) qui se succèdent au cours du temps par des transitions du premier ordre.

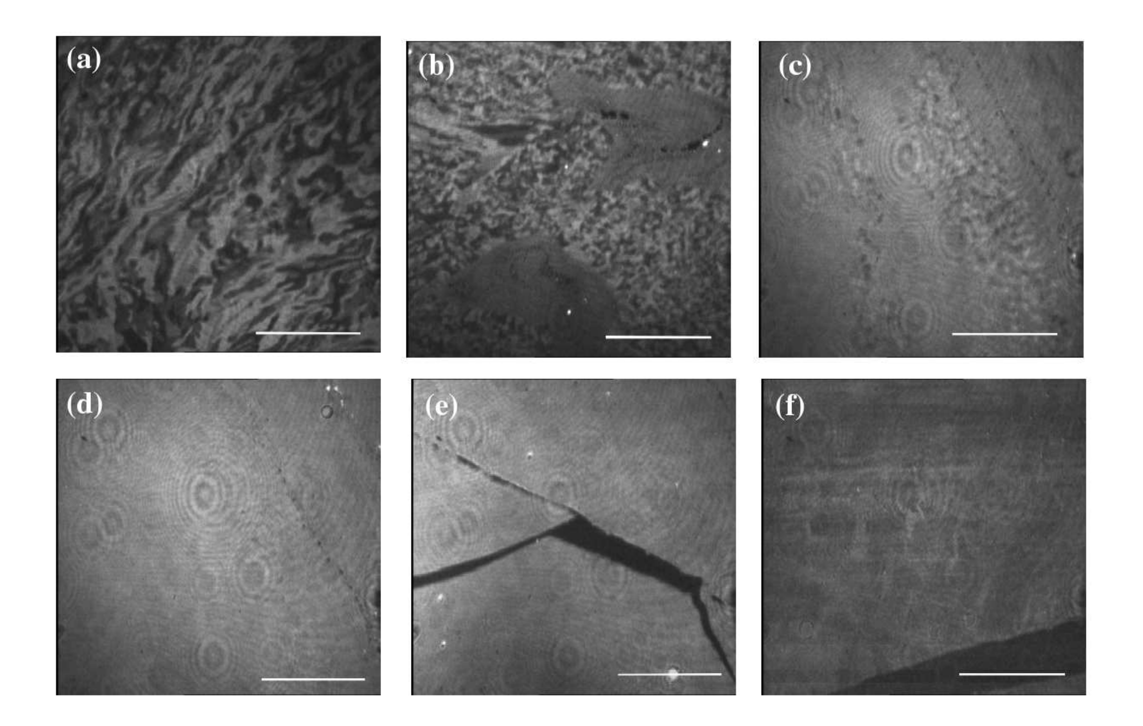


FIG. 7.13 – *Séquence de la cinétique d'adsorption des ions* Mn^{2+} *sur un film d'acide béhénique* (C_{22}) *à pH7.5 observé par microscopie à l'angle de Brewster pour une solution de* $MnCl_2$ *à 5 ions/tête et T=20°. L'état initial (phase* L_2*) (a) est suivi d'une coexistence avec une phase isotrope (b) ; les zones isotropes vont s'étendre de plus en plus (c) jusqu'à recouvrir entièrement le film (phase I) (d) ; la forte condensation du film lors de cette phase provoque des fractures bien nettes (e) on observe la phase finale, légèrement anisotrope (f). La barre blanche représente 200µm.*

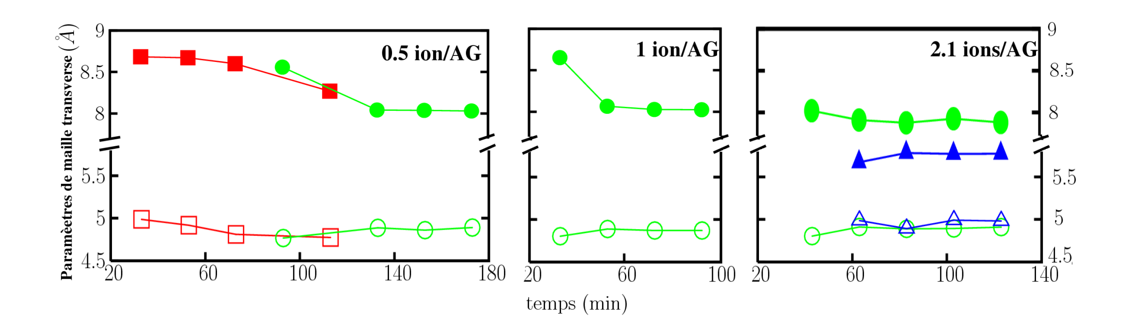


FIG. 7.14 – *Evolution au cours du temps des paramètres de maille a (symboles vides) et b (symboles pleins) du réseau d'acide béhénique sur des solutions de* $MnCl_2$ *0.5 ion/tête, 1 ion/tête et 2 ions/tête à pH 7.5. Les différentes phases correspondent à la phase* L_2 *(carrés), la phase I (cercles) et la phase finale (triangles).*

Nous avons étudié la cinétique d'adsorption des ions Mn^{2+} sous un film d'acide béhénique (C_{22}) par microscopie à l'angle de Brewster pour une solution de $MnCl_2$ 5 ions/tête à pH 7.5 et T=20°C [Fig. (7.13)]. Nous avons aussi étudié cette cinétique par diffraction de rayons x sous incidence rasante au HASYLAB du DESY. Pour éviter la dégradation du film, nous avons déplacé la cuve latéralement afin que chaque point de mesure soit pris sur une portion du film qui n'a pas encore été éclairée. Cette procédure a limité le nombre de spectres possibles à une dizaine par monocouche, aussi nous avons déposé des solutions de $MnCl_2$ à différentes concentrations (0.5 ions/tête, 1 ion/tête et 2.1 ions/tête) de façon à disposer de l'ensemble des phases et des transitions. Les résultats concernant les valeurs des paramètres de maille sont reportés sur la Fig. (7.14).

On observe par microscopie à l'angle de Brewster le même enchaînement de phases que lors de l'adsorption du Cd^{2+} : la phase L_2 [Fig. (7.13)a] à $t = 0min$ est suivie d'une coexistence de phase entre des zones présentant des niveaux de gris différents (anisotropie optique liée à l'inclinaison des molécules de la phase L_2) et des zones isotropes de phase I à $t = 21min$ [Fig. (7.13)b]. Les zones isotropes vont grandir [Fig. (7.13)c] jusqu'à ce que le film soit complètement en phase I à $t = 48min$ [Fig. (7.13)d]. La forte condensation du film est visible sous la forme de fractures bien nettes [Fig (7.13)d]. La seconde transition du premier ordre entre la phase I et l'état final est très difficile à observer par microscopie à l'angle de Brewster car le contraste entre les zones isotropes et les zones présentant une très légère anisotropie n'est pas suffisant pour les discriminer. L'état final du film est atteint à $t = 230min$ [Fig (7.13)e].

La Fig. (7.14) présente les paramètres de la maille élémentaire obtenus par diffraction de rayons x sous incidence rasante. On constate que les paramètres a' et b' décroissent au cours de la phase L_2 puis ne changent plus au cours de la phase I. Les paramètres de la phase finale sont aussi stables au cours du temps. Ainsi, le premier spectre effectué en phase L_2 donne les dimensions du réseau suivantes : a = 4.99Å et b = 8.68Å, soit une aire moléculaire de $21.6Å^2$ et un angle d'inclinaison de 24°. Au cours du temps, l'angle d'inclinaison va diminuer jusqu'à 18.4° et la valeur des deux paramètres de maille diminuer jusque a = 4.77Å et b = 8.27Å, soit une aire moléculaire de $19.7Å^2$. Les paramètres de maille de la phase I varient peu au cours du temps et ont toujours une valeur autour de a ≈ 4.9Å et b ≈ 8.0Å soit une aire moléculaire de $19.6Å^2$. Les paramètres de la phase finale sont a = 4.99Å, b = 7.49Å et $\gamma = 89.8°$ (voir la section 7.1.2) soit une aire moléculaire de $18.6Å^2$.

Comme nous venons de le voir, l'enchaînement des phases au cours de la cinétique est identique lors de l'adsorption du Mn^{2+} et du Cd^{2+} sur une monocouche d'acide béhénique. Contrairement à ces deux systèmes, le Mg^{2+} forme un surréseau pour les trois pH d'étude (pH 5.5, 7.5 et 10.5 ; voir la section 7.1) et il nous a semblé plus aisé d'étudier les effets du pH sur la cinétique de formation

du surréseau à deux pH éloignés (pH 5.5 et 10.5).

d. Adsorption des ions Mg^{2+}

De façon à comprendre au mieux les mécanismes mis en jeu, nous avons tout d'abord étudié les effets d'une augmentation de pH sur un film d'acide gras sans ions divalents puis en présence de $MgCl_2$.

Effets du pH sur un film sans $MgCl_2$

Nous avons dans un premier temps étudié l'effet du pH de la sous-phase sur un film d'acide béhénique (C_{22}) sans ajout de cations divalents, par isothermes et diffraction des rayons x sous incidence rasante [Fig. (7.15)].

Nous avons vu dans la section 2.1 que le pH de la sous-phase modifiait l'état d'ionisation des têtes polaires, ce qui se traduisait par une réduction de la pression et de la température des transitions. A pH 5.5, selon le modèle de la bicouche diffuse (voir la section 2.1.2) confirmé par des études d'absorption infra-rouge [29], les têtes carboxyliques sont toutes sous la forme carboxylate (-COOH) tandis qu'à pH 10.5, elles sont presque toutes sous la forme carboxyl ($-COO^-$). Les isothermes [Fig. (7.15)a] indiquent que le film est plus condensé pour un fort pH : l'augmentation de pression survient pour une aire moléculaire moyenne de $22.5\AA^2$ au lieu de $23.5\AA^2$ à pH 5.5. De plus, le plateau typique de la transition du premier ordre L_2-L'_2 est beaucoup moins marqué à pH 10.5 qu'à pH 5.5. On remarque cependant une rupture de pente dans la courbe obtenue à pH 10.5 à $\Pi = 14$mN.m^{-1}. La transition est aussi détectée par diffraction des rayons x sous incidence rasante : à $\Pi = 10$mN.m^{-1}, on observe un spectre typique d'une phase L_2, avec un pic dans le plan et un pic hors du plan [Fig. (7.15)b] tandis qu'à $\Pi = 15$mN.m^{-1} le spectre est devenu celui d'une phase L'_2 avec deux pics hors du plan [Fig. (7.15)c]. L'enchaînement des phases au cours de la compression est donc similaire aux deux pH, on observe uniquement une condensation plus importante du film à pH 10.5 qu'à pH 5.5 comme il a déjà été précisé par des études antérieures (voir la section 2.1.1 pour leur description).

Effets du pH sur un film en présence de $MgCl_2$

Par diffraction de rayons x sous incidence rasante, nous avons étudié un film d'acide béhénique sur une solution de $MgCl_2$ 8000 ions/tête à pH 5.5 et T=20°C et sur une solution de $MgCl_2$ 0.8 ions/tête à pH 10.5 et T=20°C.

A pH 5.5, on observe une séquence de phases lors de l'adsorption totalement identique à celle du Cd^{2+}. L'état initial est une phase L_2 [Fig. (7.16)a] de paramètre de maille $a' = 5.01$Å et $b' = 8.68$Å à

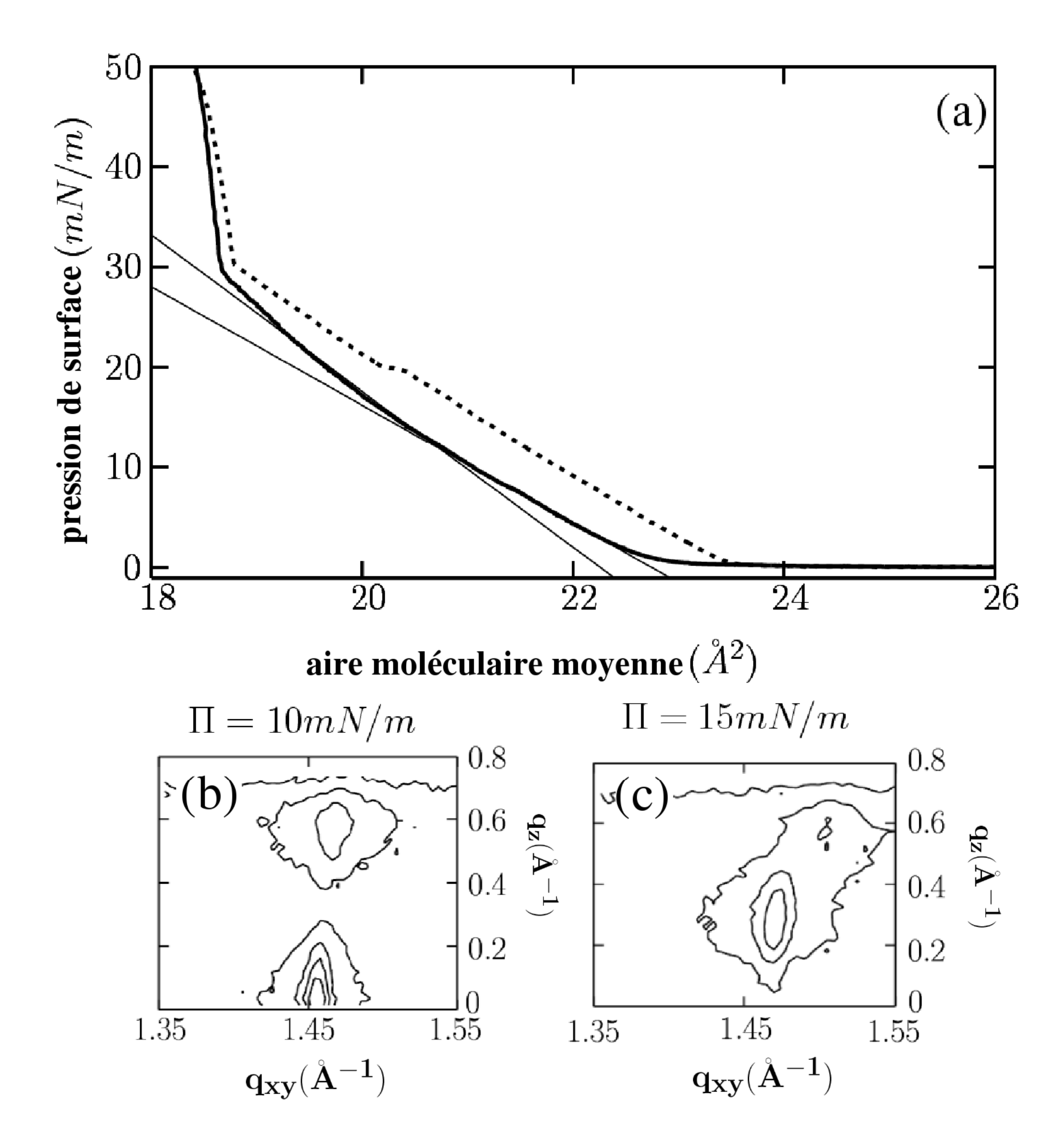


FIG. 7.15 – *(a) Isothermes d'acide béhénique sur eau pure à T=20° C pour deux pH de sous-phase différents : 5.5 (ligne pointillée) et 10.5 (ligne pleine). Les deux droites peu marquées représentant la pente des sections de la courbe à pH 10.5 avant et après la transition L_2-L'_2. (b) et (c) Spectres de diffraction de rayons x obtenus sur l'eau pure à pH 10.5. La figure (b) indique une phase L_2 à* $\Pi = 10\text{mN.m}^{-1}$ *et la figure (c) une phase L'_2 à* $\Pi = 15\text{mN.m}^{-1}$.

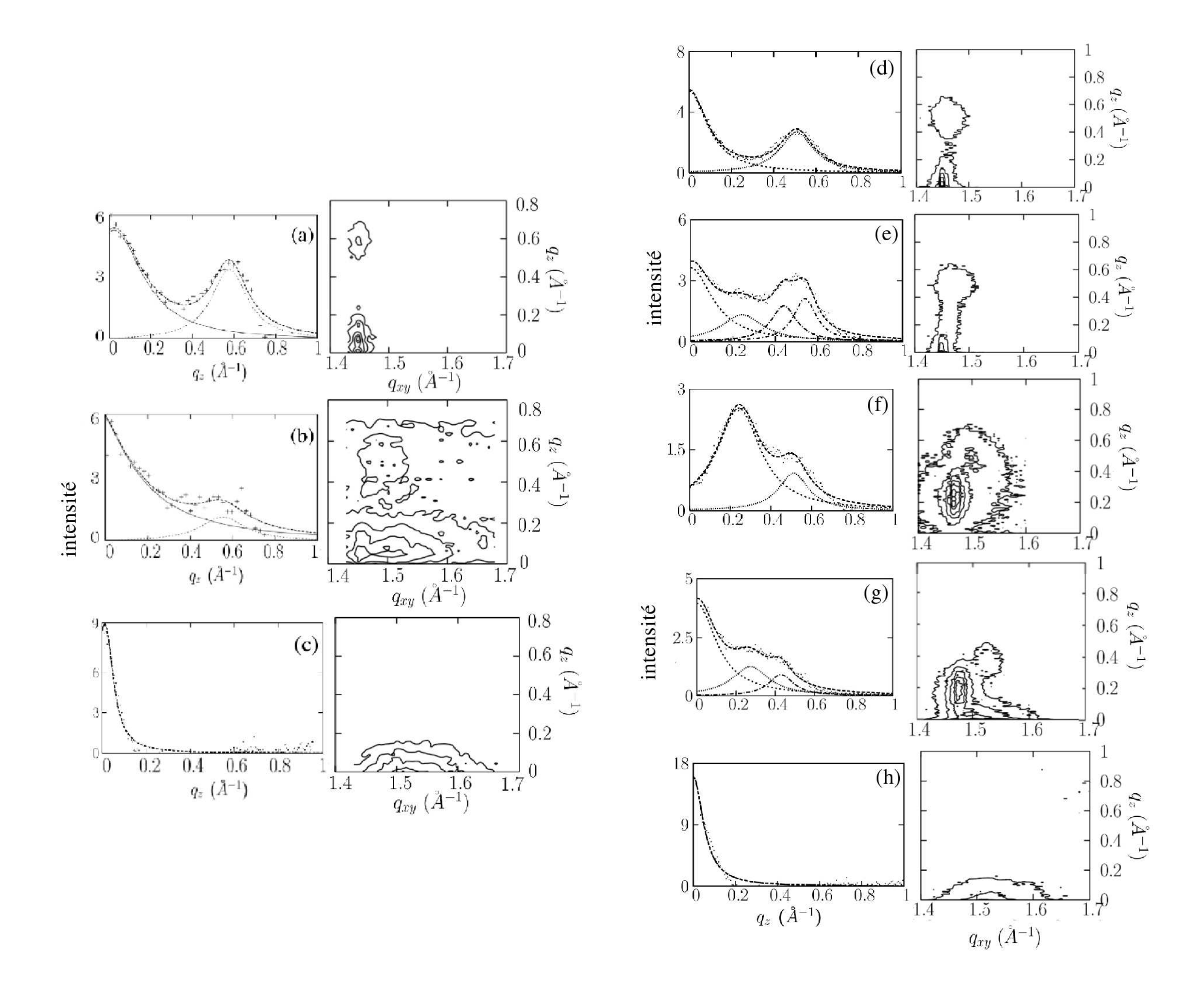


FIG. 7.16 – *Spectres de diffraction des rayons x sous incidence rasante sur un film d'acide béhénique sur une solution de $MgCl_2$ 8000 ions/tête à pH 5.5 et T=20°C (a, b et c) et sur une solution de $MgCl_2$ 0.8 ion/tête à pH 10.5 et T=20°C (d, e, f, g et h). Cinétique du film à pH 5.5 : (a) phase L_2 à $t = 26min$; (b) transition L_2-I à $t = 296min$; (c) phase I à $t = 470min$. Cinétique du film à pH 10.5 : (d) phase L_2 à $t = 41min$; (e) transition L_2-L'_2 à $t = 53min$; (f) phase L'_2 à $t = 179min$; (g) transition L'_2-I' à $t = 211min$; (h) phase I' à $t = 360min$.*

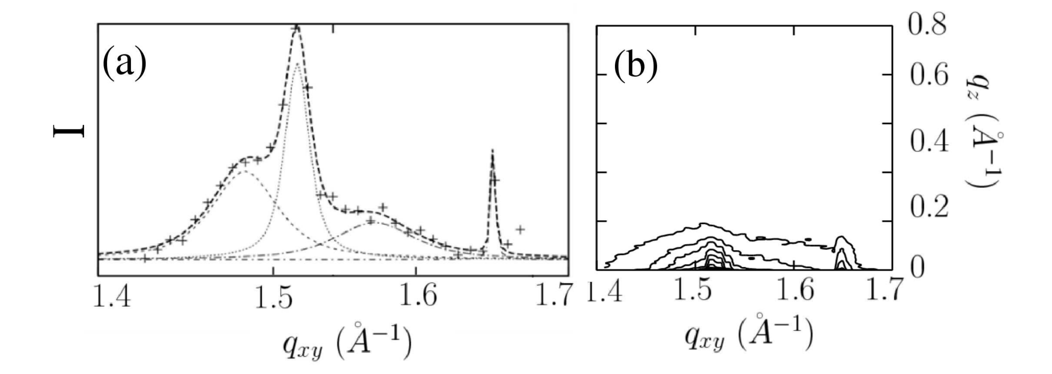


FIG. 7.17 – *Spectre de diffraction des rayons x sous incidence rasante d'un film d'acide béhénique sur une solution de $MgCl_2$ 1.0 ion/tête à pH 10.5 et T=20°C. (a) spectre de l'intensité en fonction de q_{xy} intégrée sur l'ensemble du détecteur. (b) Représentation 2D de q_z en fonction de q_{xy} avec l'intensité en lignes de niveaux.*

$t = 26min$ avec un angle d'inclinaison de $\theta = 28°$. L'angle d'inclinaison va décroître jusqu'à $\theta = 19°$ et on observe une transition du premier ordre entre la phase L_2 et la phase I [Fig. (7.16)b]. La phase I présente les paramètres de maille a′ = 4.90Å et b′ = 8.05Å soit une faible baisse du paramètre **a** contre une forte réduction du paramètre **b** et un redressement des molécules à la surface de l'eau [Fig. (7.16)c]. Une seconde transition du premier ordre amènera le film en phase finale avec les paramètres a′ = 4.89Å et b′ = 7.60Å soit, là-encore une forte réduction du paramètre **b**.

A pH 10.5, on constate une différence dans les premières phases de la cinétique : on observe toujours une phase L_2 comme état initial [Fig. (7.16)d] avec des paramètres de maille comparables à ceux obtenus à pH 5.5 (a′ = 4.97Å et b′ = 8.66Å à $t = 41min$) avec un angle d'inclinaison cependant inférieur ($\theta = 22°$ qui va diminuer rapidement jusqu'à $\theta = 17°$) mais cette phase est suivie d'une transition du premier ordre vers une phase présentant deux pics hors du plan [Fig. (7.16)e]. Cette phase supplémentaire dans la séquence de la cinétique présente des caractéristiques identiques à celles d'une phase L'$_2$ observée sur l'eau pure (voir la section 1.2.2) avec des molécules inclinées vers un second voisin de $\theta = 17°$ et des paramètres de maille (a′ = 4.97Å et b′ = 8.40Å) [Fig. (7.16)f]. L'enchaînement de ces deux phases au travers d'une transition du premier ordre est identique à celle qu'on observe au cours de la compression d'une monocouche d'acide béhénique à T=20°C.

On observe ensuite une seconde transition du premier ordre [Fig. (7.16)g] entre cette phase L'$_2$ et une phase intermédiaire aux paramètres de maille légèrement différents de ceux de la phase I à pH 5.5 (a′ = 4.88Å et b′ = 8.16Å), nous appellerons donc cette phase intermédiaire I' [Fig. (7.16)h]. La dernière transition est identique à celle de la cinétique à pH 5.5 : on observe sur un film déposé

sur une solution de $MgCl_2$ 1.0 ion/tête étudié dans les mêmes conditions que le film précédent une coexistence de phases entre la phase intermédiaire I' et l'état final [Fig. (7.16)h] de paramètres a = 4.89Å et b = 7.60Å.

Par microscopie à l'angle de Brewster, nous avons pu confirmer la présence d'une transition L_2-L'_2 à pH 10.5 [Fig. (7.18)] : on constate une modification des régions de niveau de gris différents, indiquant un changement dans l'orientation de l'inclinaison des molécules. On observe ensuite au cours du temps l'apparition de zones isotropes de phase I [Fig. (7.19a)] ; cependant, l'observation de la suite de la cinétique s'est heurtée à la difficulté de l'absorption par le système de la lumière visible du laser (ce point a déjà été abordé dans la section 7.1.3). Nous avons pu observer cet effet très rapide sur un film d'acide béhénique en présence d'une solution de $MgCl_2$ 2.5 ions/tête à pH 10.5. Lors de la transition du premier ordre entre la phase inclinée et la phase I, on observe bien une coexistence de phases [Fig. (7.19)a] ; cependant, en quelques minutes d'observation, on voit apparaître des régions de niveau de gris différents à l'intérieur de la zone isotrope [Fig. (7.19)b et c] qui vont finir par redonner au film l'aspect qu'il avait avant l'apparition de la phase I en l'espace de quelques minutes [Fig. (7.19)d]. Il semble donc que l'élément absorbant la lumière visible apparaisse durant la phase I, qu'il s'agisse d'un complexe ionique ou d'un autre élément du système.

Conclusion sur l'effet du pH

Nous avons observé un effet du pH lors de l'adsorption du Mg^{2+} sur un film d'acide béhénique : à pH 10.5, une phase L'_2 supplémentaire apparat avant la nucléation de la phase Intermédiaire.

Cet effet du pH est probablement lié à l'état d'ionisation des têtes polaires des acides gras. En effet, à pH 10.5, les têtes carboxyliques sont entièrement ionisées ; il existe donc probablement une compétition entre les interactions électrostatiques lors de l'adsorption des cations divalents sur la monocouche et la formation des complexes ioniques mis en jeu dans la formation du réseau 2D. Les interactions électrostatiques condensant plus fortement le film à ce pH élevé qu'à pH 5.5, la transition L_2-L'_2 va probablement se produire avant la formation des complexes ioniques et l'apparition de la phase Intermédiaire.

e. Comparaison des différents états intermédiaires

Le tableau (7.1) présente les paramètres obtenus pour les différentes phases intermédiaires suivant la nature de l'ion considéré et le pH d'étude. On peut immédiatement remarquer que la largeur des pics est toujours de $0.08 \pm 0.01 Å^{-1}$. Celle valeur est beaucoup plus élevée que la largeur moyenne du pic (02) d'une phase L_2 (w=$0.01Å^{-1}$), cet état est donc plus désordonné que la phase inclinée qui la

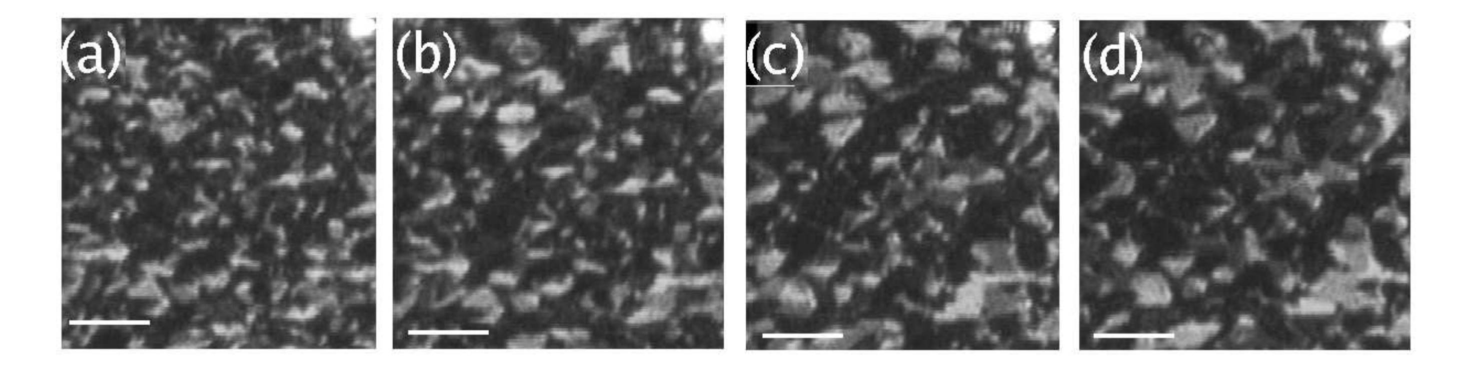


FIG. 7.18 – *Images de microscopie à l'angle de Brewster de la transition de phase L_2-L'_2 observée durant l'adsorption des ions Mg^{2+} sur un film d'acide béhénique avec en sous-phase une solution de $MgCl_2$ 1 ion/tête à pH 10.5. Les temps auxquelles les images ont été obtenues sont : (a) t=13min ; (b) t=35min ; (c) t=73min ; (d) t=96min. La barre blanche représente 50µm.*

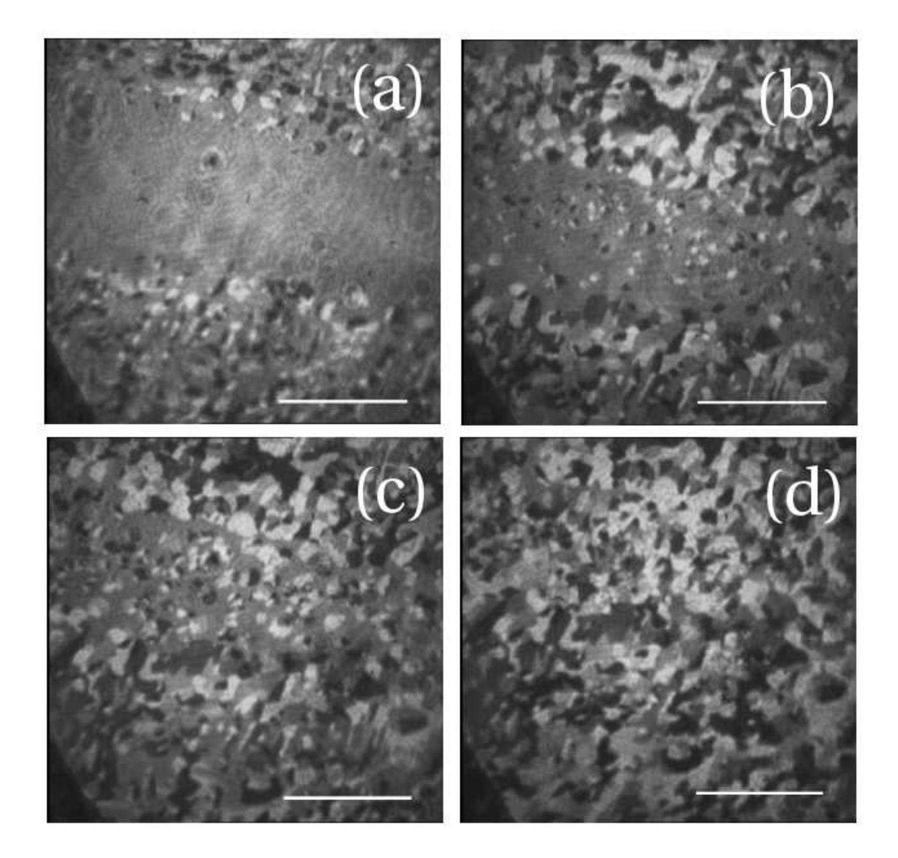


FIG. 7.19 – *Images par microscopie à l'angle de Brewster de la transition de phase L_2-I d'une monocouche d'acide béhénique sur une solution de $MgCl_2$ 2.5 ions/tête à $\Pi = 0mN.m^{-1}$, T=20°C et pH 10.5. On observe au cours du temps l'effet de l'adsorption de la lumière visible du laser à $t = 49min$ (a), $t = 52min$ (b), $t = 53min$ (c) et $t = 54min$ (d). La barre blanche représente 200µm.*

TAB. 7.1 – *Paramètres des états intermédiaires observés en fonction de la nature de l'ion et du pH.*

Nature de l'ion	pH	a' ($\AA$)	b' ($\AA$)	largeur du pic ($\AA^{-1}$)
Cd	7.5	4.79	8.01	0.082
Mn	7.5	4.90	8.00	0.073
Mg	5.5	4.90	8.05	0.068
Mg	10.5	4.89	7.60	0.072

précède dans l'enchaînement des phases de la cinétique.

Les paramètres a' et b' de la maille élémentaire dans les trois systèmes indiquent qu'ils peuvent subir quelques petites variations en fonction de la nature de l'ion. En effet, si la maille élémentaire de la phase I lors de l'adsorption du Mn^{2+} à pH 7.5 est identique à celle obtenue lors de l'adsorption du Mg^{2+} à pH 5.5, on constate que le paramètre b' de la phase I formée par l'adsorption du Mg^{2+} à pH 10.5 est moins élevé de $\approx 0.40\AA$. On note aussi une faible variation du paramètre a' lors de l'adsorption du Cd^{2+} à pH 7.5.

7.2.3 Une cinétique différente : adsorption des ions Pb^{2+}

La cinétique d'adsorption des ions Pb^{2+} sur un film d'acide béhénique (C_{22}) est extrêmement différente des cinétiques présentant une phase intermédiaire. Ce système se dégradant très rapidement sous les rayons x intenses, nous avons seulement observé l'évolution du film par microscopie à l'angle de Brewster.

Dans la section 2.2.2, nous avons vu que le seuil d'apparition immédiate des surstructures pour le Pb^{2+} était de 59 ions/tête. De plus, on observe un précipité dans la solution aqueuse de $PbCl_2$ lors de l'ajout de tampon NaOH ou $NaHCO_3$, nous ne l'avons donc étudié qu'à pH 5.5.

On observe l'évolution au cours du temps d'un film d'acide béhénique sur une solution de $PbCl_2$ 15 ions/tête à pH 5.5 et T=20°C. Juste après le dépôt du film, avant même la compression on observe une anisotropie optique liée au réseau [Fig. (7.20)a]. Des expériences antérieures par diffraction de rayons x sous incidence rasante ont déterminé qu'il s'agissait d'une phase S identique à celle observée sur l'eau pure (voir les sections 1.2.2 et 5.2). A $t = 40min$, les domaines changent de forme [Fig. (7.20)b] puis le contraste augmente progressivement [Fig. (7.20)c et d]. A cette concentration, la transition continue va durer à peu près cinq heures jusqu'à l'état final à $t = 342min$ [Fig. (7.20)e].

L'apparition immédiate d'une phase S immédiatement après le dépôt du film nous a conduit à observer l'évolution au cours du temps d'un film pour une concentration encore plus faible en sel. Nous avons donc étudié une monocouche d'acide béhénique sur une solution de $PbCl_2$ 3 ions/tête à pH 5.5 et T=20°C. On observe juste après le dépôt du film (t=0min) des régions de niveaux de gris différents caractéristiques d'une phase inclinée [Fig. (7.21)a]. Au bout de 4 heures (t=240min), l'intensité des niveaux de gris commence à faiblir [Fig. (7.21)b] et va décroître progressivement jusqu'à ce que le film ne présence plus qu'une faible anisotropie optique liée à l'organisation du réseau moléculaire typique de la phase S. Une très faible quantité de Pb^{2+} suffit donc à condenser fortement le film jusqu'à lui donner les caractéristiques d'une phase normalement observée à cette température pour une forte pression de surface ($\Pi > 32 mN.m^{-1}$).

La séquence des phases est différente dans le cas de l'adsorption des ions Pb^{2+} que dans ceux évoqués dans la section 7.2.2. La condensation du film est identique à une compression d'un film d'acide béhénique sur eau pure à T=20°C jusquà la phase S ; le film subit ensuite une transition continue jusqu'à l'état final sans passer par un état intermédiaire.

7.2.4 Conclusion sur les cinétiques d'adsorption

L'ensemble des cinétiques que nous avons étudiées présente une première étape identique : une condensation de la monocouche comparable à une compression du film sur eau pure. Ainsi, on constate dans tous les cas une diminution au cours du temps de l'angle d'inclinaison des molécules dans la phase L_2 initiale ; on observe de plus, lors de l'adsorption des ions Mg^{2+} à pH 10.5, une transition de phase L_2-L'_2 avant que n'apparaisse la phase I ; et une séquence de phases L_2-L'_2-S lorsque la sous-phase est constituée d'une solution de $PbCl_2$ à pH 5.5. Cette condensation est aussi marquée par l'apparition de petites zones de gaz (apparaissant noires sur les images de microscopie à l'angle de Brewster) dès le début de l'observation et malgré une faible aire moléculaire moyenne ($23 \AA^2$).

Cette première étape de condensation semble jouer un rôle dans la poursuite de la cinétique. Ainsi, on voit apparaître un état intermédiaire (phase I) en coexistence avec les phases présentant des molécules inclinées (cinétique d'adsorption du Cd^{2+}, Mn^{2+} et Mg^{2+}) tandis qu'elle est absente de la cinétique d'adsorption du Pb^{2+} dans laquelle le film d'acide béhénique est tout d'abord condensé jusqu'à présenter les caractéristiques d'une phase S.

Notre analyse de la phase L_2 de l'acide béhénique sur eau pure (voir la section 5.5) nous a permis d'émettre l'hypothèse que l'organisation de cette phase repose principalement sur la position des

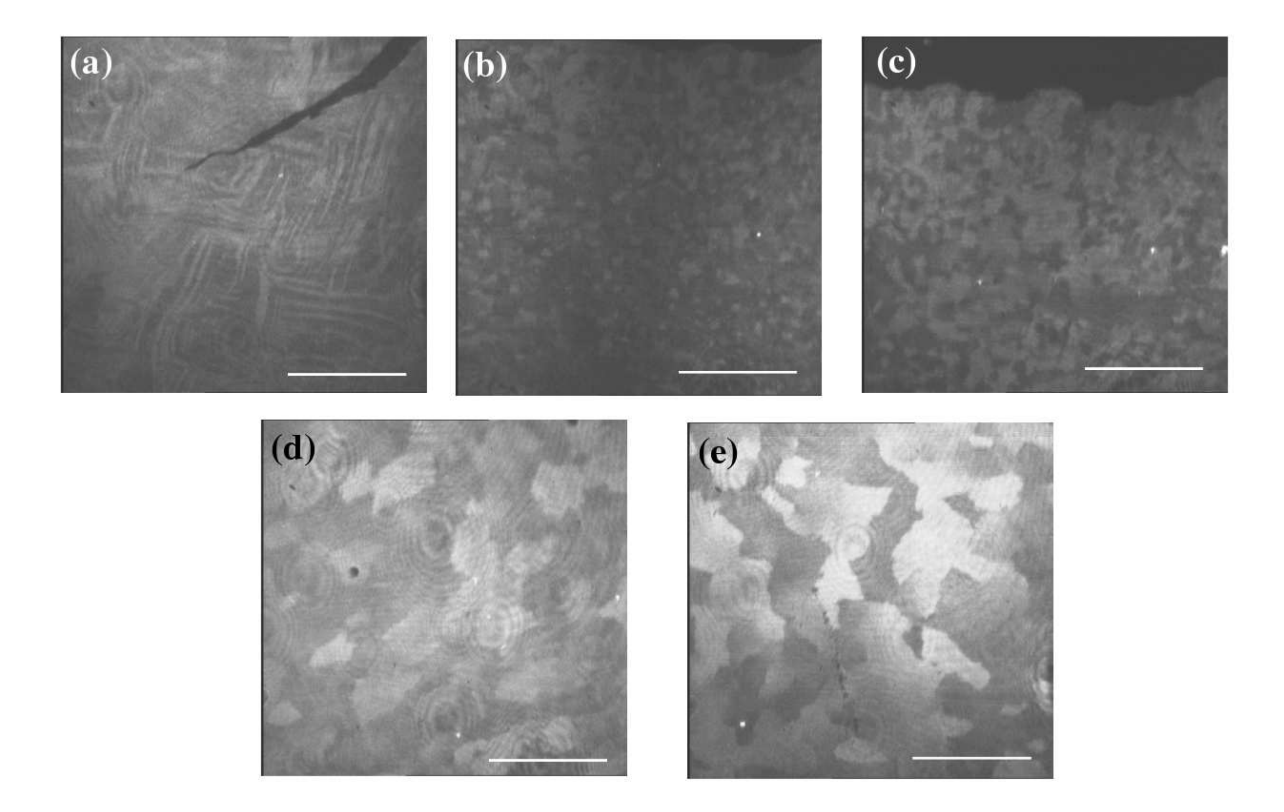


FIG. 7.20 – *Séquence de la cinétique d'adsorption des ions Pb^{2+} sur un film d'acide béhénique (C_{22}) (15 ions/tête, pH5.5) observé par microscopie à l'angle de Brewster. La phase S à $t = 0min$ (a) est suivie d'une transition du premier ordre sur une durée assez longue : $t = 40min$ (b), $t = 136min$ (c) et $t = 240min$ (d) jusqu'à l'état final à $t = 342min$ (e). La barre blanche représente 200µm.*

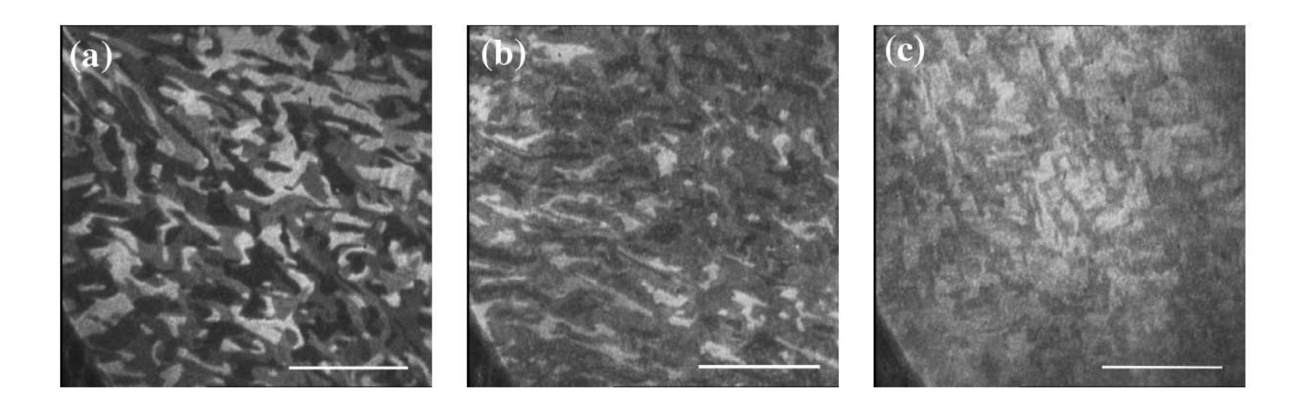


FIG. 7.21 – *Cinétique d'adsorption des ions Pb^{2+} sur un film d'acide béhénique (C_{22}) (3 ions/tête, pH 5.5) observé par microscopie à l'angle de Brewster. L'état initial (phase L_2) (a) est suivi d'une phase S (c) par une transition du second ordre (b). La barre blanche représente 200µm.*

têtes polaires des molécules. Des expériences de spectroscopie infra-rouge (voir la section 2.1.1 et la Ref. [29]) ont aussi montré l'existence d'un réseau de liaisons hydrogène au contact des têtes polaires des acides gras dans la phase L_2. La formation d'un surréseau inorganique aura nécessairement un effet important sur ces liaisons faibles. La nucléation de la phase I, peu ordonnée, peut correspondre à une désorganisation du réseau de liaisons hydrogène. Au cours de cette phase, une nouvelle organisation se mettra en place jusqu'à la nucléation de l'état final. Cette interprétation est compatible avec l'observation de deux transitions du premier ordre entre les différentes phases. Le surréseau bidimensionnel serait donc formé de complexes ioniques et de liaisons hydrogène (nous avons émis l'hypothèse d'une telle structure dans le chapitre 6). Des études de spectroscopie infra-rouge (SFG ou PM-IRRAS) seraient nécessaires pour confirmer ces hypothèses et apporter des informations supplémentaires sur l'influence des liaisons hydrogène dans la formation du surréseau et au sein de celui-ci.

Le cas de la cinétique d'adsorption du Pb^{2+} est plus mystérieux. Dans la section 5.2, notre analyse de la phase S indique que l'organisation des molécules est essentiellement liée aux chaînes hydrocarbonées. L'absence d'un réseau compact de liaisons hydrogène peut expliquer que nous n'ayons pas observé de phase I.

Chapitre 8

Film organique en présence de $CuCl_2$

Dans ce dernier chapitre, nous avons analysé l'influence d'un cation divalent ne formant pas de surréseau au contact d'un film d'acide gras pour le comparer avec les systèmes que nous avons précédemment étudié. Nous avons choisi d'étudier l'effet de l'ajout de $CuCl_2$ dans la sous-phase d'un film d'acide béhénique car cet ion modifie la structure du film au-delà d'une simple condensation. En effet, avant même la mise en évidence du surréseau du Cd^{2+}, Lin et al. [36] avaient observé des modifications de la structure d'un film d'acide heneicosanoique (C_{21}) à température ambiante lors de l'ajout de $CuCl_2$ dans la sous-phase et des variations en fonction du pH. Kmetko et al. [3] ont plus tard montré que sur un film d'acide heneicosanoique à pH 8.5 et T=9.2°C - soit les mêmes conditions de pH et de température sur lesquelles ils observaient des surstructures - l'ajout de $CuCl_2$ dans la sous-phase provoquait une modification de la structure du film d'acide heneicosanoique en une nouvelle phase jamais observée sur eau pure : la phase X (voir la section 2.2.4).

Dans ce chapitre, nous présenterons notre analyse de monocouches d'acide béhénique (C_{22}) sur une solution de $CuCl_2$ à T=20° et pH 5.5, 7.5 et 10.5 en utilisant les mêmes méthodes que précédemment, c'est-à-dire les isothermes, la microscopie à l'angle de Brewster et la diffraction de rayons x sous incidence rasante.

8.1 Etat final

La Fig. (8.1) présente l'état final d'un film d'acide béhénique sur une solution de $CuCl_2$ 100 ions/tête à pH 5.5 et T=20°C. On voit sur la Fig. (8.1)a qu'on obtient deux pics du premier ordre avec une indexation inverse de celle de la phase S (déterminée par les positions des pics du second ordre). Le pic (02) est à $q_{xy} = 1.411Å^{-1}$ tandis que le pic dégénéré $(11)(1\overline{1})$ est à $q_{xy} = 1.626Å^{-1}$ ce qui donne une maille élémentaire pseudo-hexagonale de dimensions a = 4.29Å, b = 4.94Å et $\gamma = 115.71°$ (a = 4.29Å, b = 8.91Å et $\gamma = 90°$ pour la maille à deux molécules). Les pics de phase X sont beau-

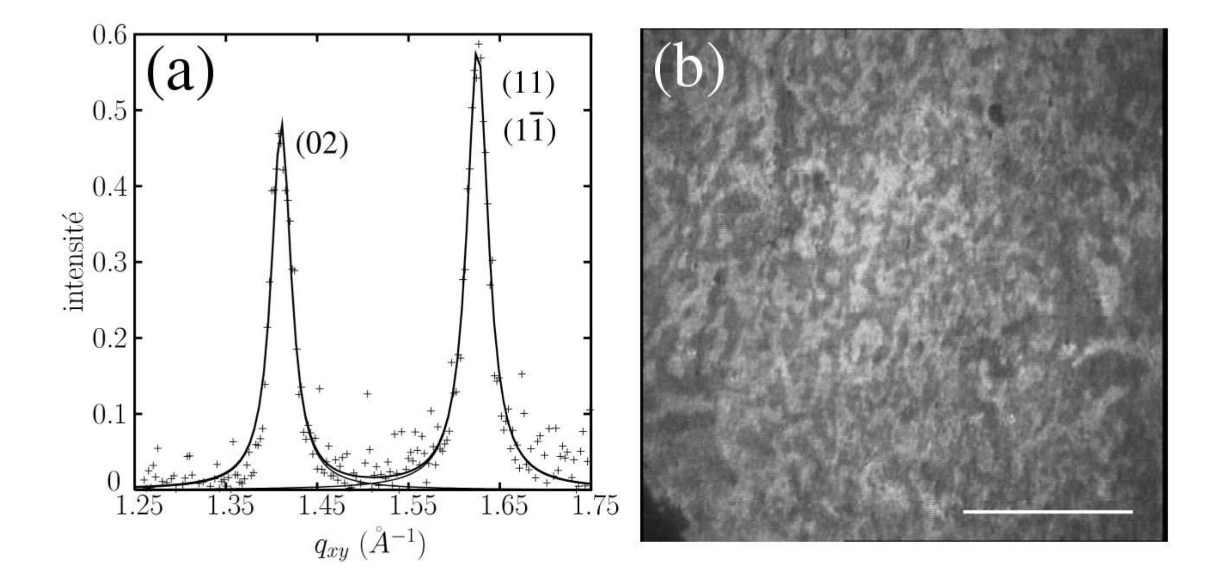


Fig. 8.1 – *Etat final d'un film d'acide béhénique sur une solution de $CuCl_2$ 100 ions/tête à pH 5.5 et T=20°C. Pics de diffraction du premier ordre de la phase X (a) et image par microscopie à l'angle de Brewster (b).*

coup moins fins que les pics obtenus dans les états finaux en présence de $CdCl_2$, $MnCl_2$, $MgCl_2$ ou $PbCl_2$. Nous avons observé la même structure pour un film d'acide béhénique sur une solution de $CuCl_2$ à pH 7.5.

Tout d'abord, on constate que la phase X formée par l'acide béhénique (C_{22}) à T=20°C en présence de $CuCl_2$ présente des dimensions identiques à celle obtenue avec l'acide héneicosanoique à T=9.2°C [3]. De plus, de façon identique aux états finaux des systèmes présentant un surréseau inorganique, la phase X possède des caractéristiques identiques quel que soit le pH. Ce dernier agit uniquement sur la concentration nécessaire en ions pour son apparition immédiate (le seuil défini dans la section 8.2).

La Fig. (8.1)b montre une image de microscopie à l'angle de Brewster du film d'acide béhénique en phase X en présence de $CuCl_2$ 100 ions/tête à pH 5.5 et T=20°C. On voit immédiatement la présence d'une anisotropie optique liée au réseau moléculaire avec de petits domaines de niveaux de gris différents correspondant à des orientations cristallines différentes. Des images similaires ont été obtenues à pH 7.5 et 10.5.

La Fig. (8.2) présente des images de microscopie à l'angle de Brewster obtenues sur un film d'acide béhénique sur une solution de $CuCl_2$ 200 ions/tête à pH 5.5 et T=20°C. Le film s'est condensé très rapidement et on observe des zones dans lesquelles le film s'est littéralement "brisé" suivant des

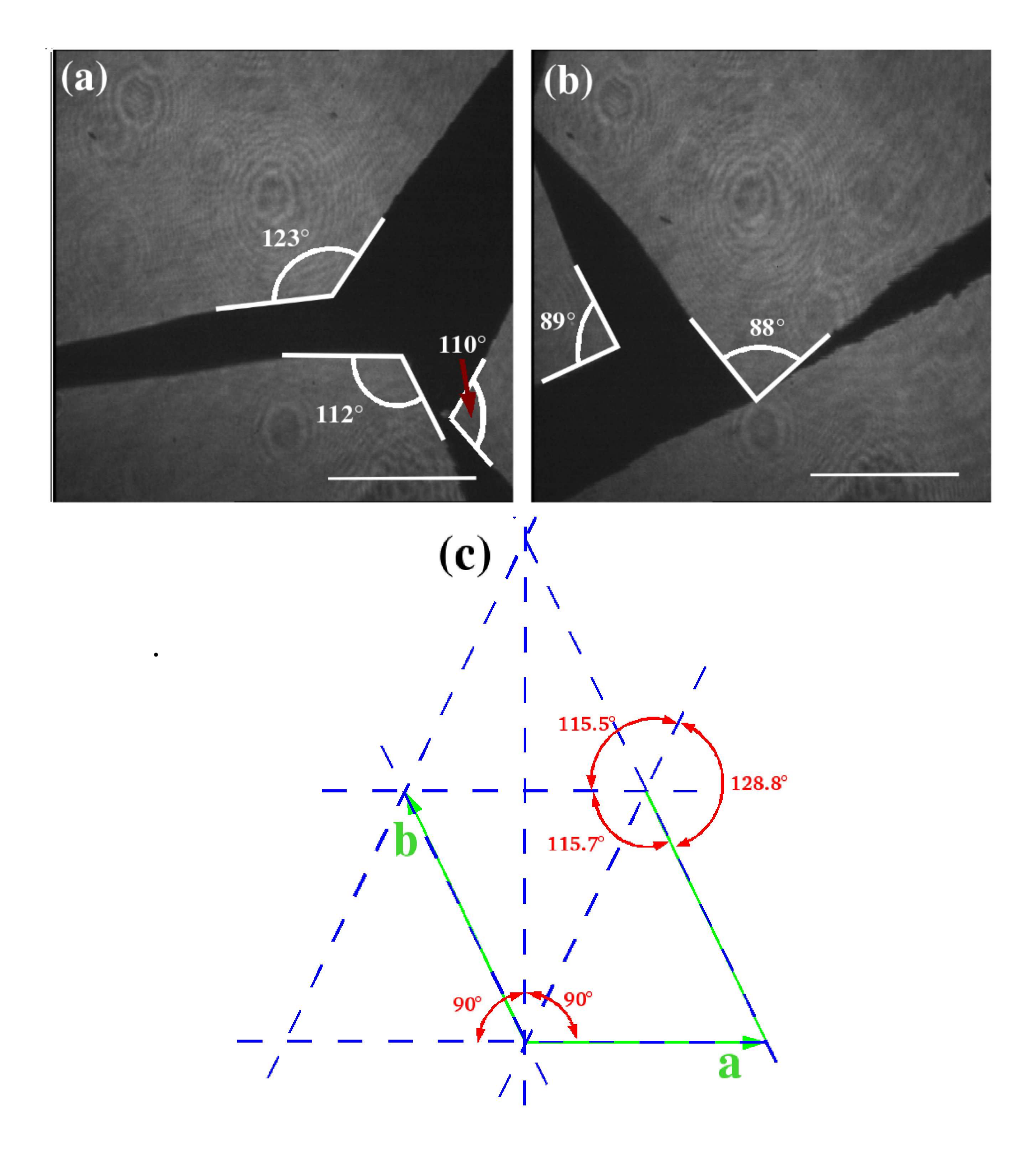


FIG. 8.2 – *Images par microscopie à l'angle de Brewster sans analyseur d'un film d'acide béhénique sur une solution de $CuCl_2$ 200 ions/tête à pH 5.5 et T=20°C. Les valeurs des angles formés par les bords du film sont indiqués.*

angles définis par les plans réticulaires [Fig. (8.2)c]. Sur la Fig. (8.2)a, les angles sont de 123°, 112° et 110° correspondant aux angles entre les plans réticulaires du premier ordre. Sur la Fig. (8.2)b, les angles sont de 89° et 88° correspondant aux plans réticulaires du second ordre.

8.2 Seuil de rigidité

En suivant la procédure définie au laboratoire, nous avons tout d'abord étudié un film d'acide béhénique sur une solution de $CuCl_2$ à pH 5.5 et T=20°C par des isothermes en fonction de la concentration en sel de la sous-phase. Les isothermes obtenues sont présentées sur la Fig. (8.3)a. On constate immédiatement une similitude entre ces courbes et les isothermes en fonction de la concentration en sel observées par Dupres et al. [39] avec les cations divalents (voir la Fig. (2.8) de la section 2.2.2). Ainsi, pour une concentration en sel de 13 ions/tête, on constate que la montée en pression se situe à une aire moléculaire de $21 \mathring{A}^2$ au lieu de $23 \mathring{A}^2$ pour l'eau pure, on observe de plus une baisse des pressions de transition, aussi bien pour la transition du premier ordre L_2-L'_2 qui passe de $20 mN.m^{-1}$ sur eau pure à $15 mN.m^{-1}$ que pour la transition du second ordre L'_2-S qui passe de $32 mN.m^{-1}$ à $19 mN.m^{-1}$. Ceci indique donc une condensation du film en présence de $CuCl_2$. Pour une concentration de 50 ions/tête, la montée en pression survient à une aire moléculaire de $20 \mathring{A}^2$ et la pression croît très rapidement jusqu'au collapse à $\Pi = 52 mN.m^{-1}$. A 260 ions/tête, la courbe commence à prendre un aspect chaotique, typique d'un film très rigide pour lequel le capteur de pression est incapable de donner une valeur correcte. Finalement, pour une concentration de 520 ions/tête, l'aspect chaotique est très accentué.

Si on rapproche cette observation par isothermes de celle effectuée sur les systèmes présentant un surréseau inorganique, on peut définir un seuil de concentration pour lequel le film aura atteint immédiatement une rigidité jamais observée sur l'eau pure. Les valeurs de ces seuils sont récapitulées dans le tableau (8.1) pour les trois pH que nous avons étudiés. On constate aussi que l'isotherme pour le film en état final a les mêmes caractéristiques que lorsqu'un surréseau inorganique est formé. La seule observation d'isothermes s'avère donc insuffisante pour définir la présence ou non d'un surréseau inorganique au contact de la sous-phase.

Nous avons ensuite effectué des isothermes en fonction du temps de repos sur la cuve avant de comprimer le film. La Fig. (8.3)b présente des courbes obtenues pour un film d'acide béhénique sur une solution de $CuCl_2$ 50 ions/tête à pH 5.5 et T=20°C. A t=0 min, le film est dense avec une montée en pression pour une faible aire moléculaire ($20 \mathring{A}^2$) et une montée très rapide jusqu'au collapse ($\Pi = 52 mN.m^{-1}$). A t=90 min, la courbe commence à prendre un aspect un peu chaotique au début de la montée en pression, et à t=240 min, l'allure de la courbe est très différente de celle

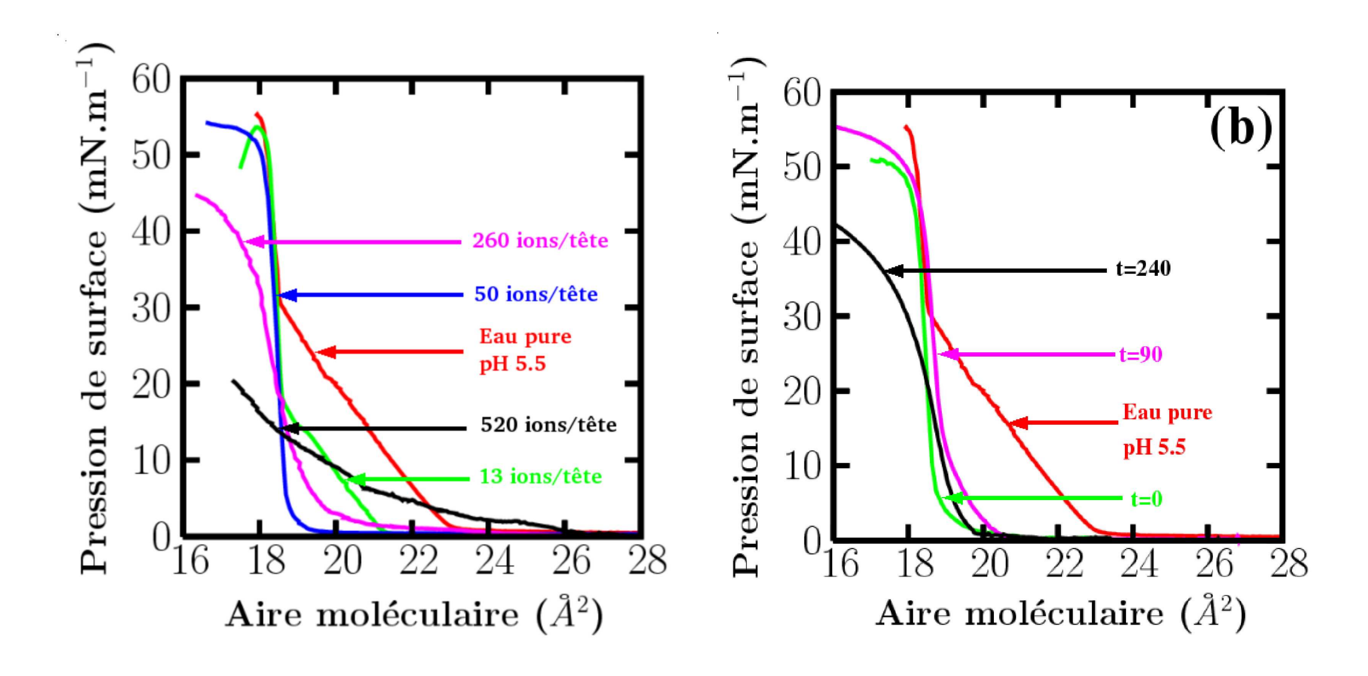


FIG. 8.3 – *Isothermes obtenus pour un film d'acide béhénique (C_{22}) sur une solution de $CuCl_2$ à pH 5.5 et T=20° C pour différentes concentrations en sel (a) et en fonction de temps de repos avant la compression (en min) pour une concentration de 50 ions/tête (b).*

TAB. 8.1 – *Seuils nécéssaires pour une apparition immédiate de l'état final sur un film d'acide béhénique (C_{22}) sur une solution de $CuCl_2$ déterminés par des isothermes à différentes valeurs de pH et à T=20° C. Les concentrations en mol.L^{-1} sont données pour la cuve Nima décrite dans dans la section 3.1.2.*

Nature de l'ion	pH	seuil (ions/tête)	seuil (mol.L^{-1})	force ionique (mol.L^{-1})
Cu^{2+}	5.5	100	7.6 10^{-5}	2.28 10^{-4}
Cu^{2+}	7.5	20	1.52 10^{-5}	5.92 10^{-4}
Cu^{2+}	10.5	5	3.8 10^{-6}	2.80 10^{-4}

obtenue à des temps plus courts et comparable à celle mise en évidence sur une solution de $CuCl_2$ de concentration supérieure au seuil.

Ce phénomène est comparable à celui que nous avons présenté dans la section 7.1.1 pour l'adsorption du Cd^{2+} : le seuil de rigidité défini par les isothermes en concentration [Fig. (8.3)] n'est en fait qu'un seuil au-delà duquel l'état final apparaît immédiatement.

8.3 Adsorption du Cu^{2+}

Après avoir observé la phase X obtenue pour une concentration en $CuCl_2$ supérieure au seuil déterminé dans la section 8.2, nous nous sommes intéressés à la cinétique d'adsorption des ions Cu^{2+}. Pour cela, nous avons étudié un film d'acide béhénique (C_{22}) sur une solution de $CuCl_2$ de concentration inférieure au seuil à pH 5.5, 7.5 et 10.5.

8.3.1 Cinétique à pH 5.5

Nous avons tout d'abord étudié un film d'acide béhénique sur une solution de $CuCl_2$ 50 ions/tête à pH 5.5 et T=20° par diffraction de rayons x sous incidence rasante et par microscopie à l'angle de Brewster. La Fig. (8.4) présente les spectres observés lors de la cinétique d'adsorption des ions Cu^{2+}. La Fig. (8.5) présente, quant à elle, l'évolution des paramètres a' et b' et de l'angle d'inclinaison des molécules au cours du temps pour le même film.

A $t = 53$ *min*, le film présente un pic dans le plan et un pic hors du plan [Fig. (8.4)a] ; cette configuration est typique d'une phase L_2 avec les paramètres de maille à deux molécules a$' = 4.71$Å, b$' = 8.74$Å, $\gamma' = 90°$ et un angle d'inclinaison de $\theta = 19.7°$. L'angle d'inclinaison va diminuer rapidement jusqu'à $t = 150$ *min* puis rester fixe tandis que les paramètres a$'$ et b$'$ vont légèrement décroître. Ainsi, à t=186 min, on constate toujours les caractéristiques d'une phase L_2 [Fig. (8.4)b] mais avec les paramètres a$' = 4.58$Å, b$' = 8.70$Å, $\gamma' = 90°$ et un angle d'inclinaison de $\theta = 13.3°$. A partir de t=200 min, l'angle d'inclinaison va de nouveau décroître. A t=352 min, on observe une phase X' présentant uniquement deux pics dans le plan indexés comme la phase X [Fig. (8.4)c] avec les paramètres de maille à deux molécules a$' = 4.50$Å, b$' = 8.77$Å et $\gamma' = 90°$ et des chaînes verticales à la surface de l'eau. On n'observe aucune coexistence entre la phase inclinée et cette phase X', la transition est donc du second ordre. Les pics s'éloignent l'un de l'autre, jusqu'à atteindre des positions proches de la phase X [Fig. (8.4)d], soit les paramètres a$' = 4.32$Å, b$' = 8.82$Å et $\gamma' = 90°$. Cet éloignement des pics jusqu'à la phase X est continu et correspond donc lui-aussi à une transition du second ordre.

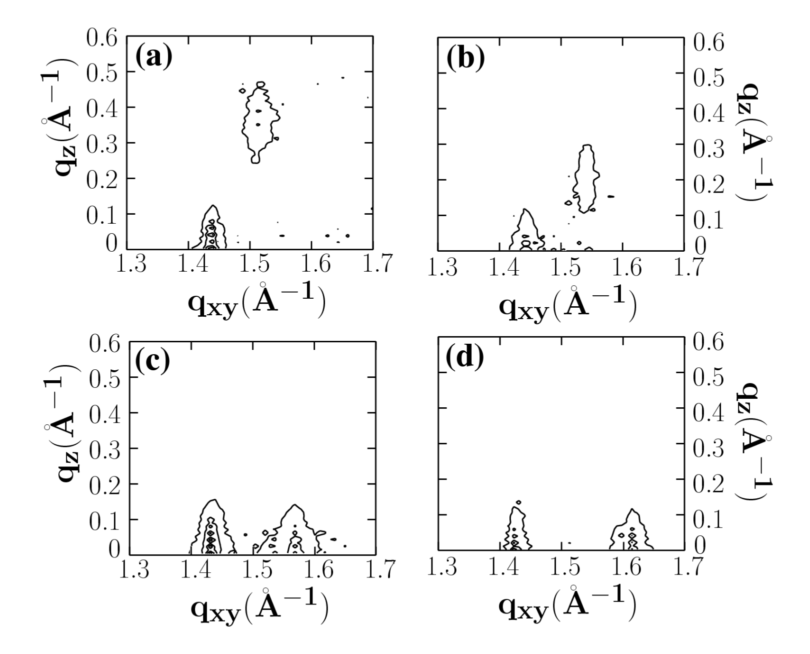


FIG. 8.4 – *Cinétique d'adsorption des ions Cu^{2+} observé par diffraction de rayons x sous incidence rasante pour un film d'acide béhénique sur une solution de CuCl$_2$ 50 ions/tête à pH 5.5 et T=20° C. (a) t=53 min ; (b) t=186 min ; (c) t=352 min ; (d) t=543 min. Les figures indiquent les valeurs de q_z en fonction de q_{xy} avec l'intensité en lignes de niveaux.*

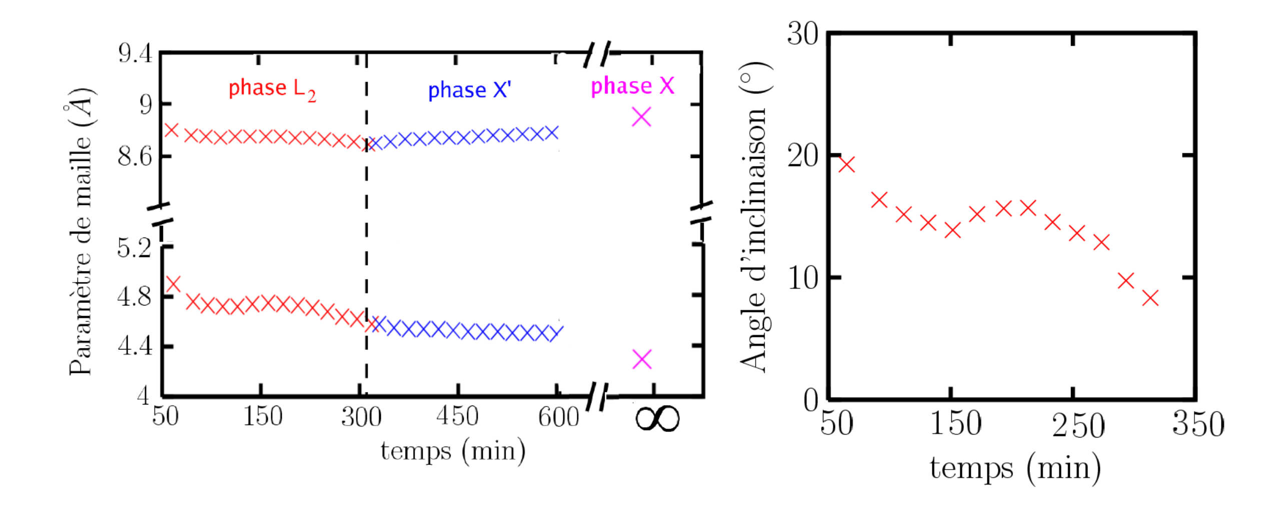


FIG. 8.5 – *Evolution des paramètres de maille a' et b' et de l'angle d'inclinaison des molécules en fonction du temps d'un film d'acide béhénique sur une solution de CuCl$_2$ 50 ions/tête à pH 5.5 et T=20° C. En rouge, l'évolution des paramètres au sein de la phase inclinée ; en bleu la phase X' dans laquelle les chaînes sont redressées ; en mauve, les paramètres de la phase X.*

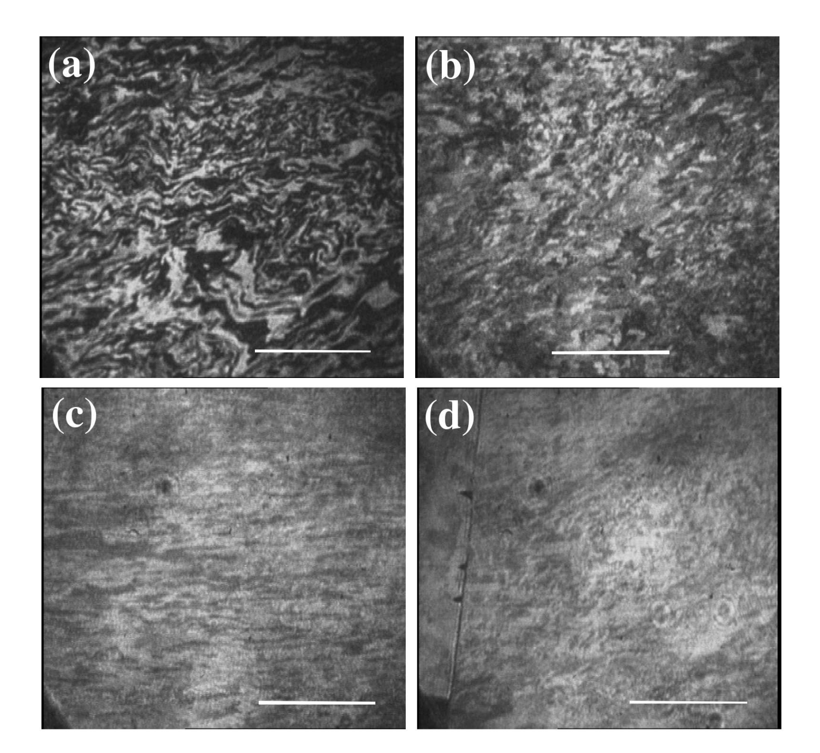


FIG. 8.6 – *Cinétique d'adsorption des ions Cu^{2+} observé par microscopie à l'angle de Brewster pour un film d'acide béhénique sur une solution de $CuCl_2$ 50 ions/tête à pH 5.5 et T=20° C. (a) t=32 min ; (b) t=134 min ; (c) t=294 min ; (d) t=476 min. La barre blanche représente 200 μm.*

Cet enchaînement de la phase L_2 à la phase X par deux transitions du second ordre est confirmée par une observation au microscope à l'angle de Brewster [Fig. (8.6)]. La Fig. (8.6)a présente des régions de niveaux de gris différents indiquant une anisotropie optique liée à l'inclinaison des molécules, et est donc cohérente avec une phase L_2. Sur la Fig. (8.6)b, l'intensité est plus faible, ce qui indique une décroissance de l'angle d'inclinaison correspondant à la première transition continue. On voit sur la Fig. (8.6)c une faible anisotropie optique liée au réseau formé par les molécules ; cette anisotropie va croître jusqu'au contraste observé sur une phase X [Fig. (8.6)d].

8.3.2 Cinétique à pH 7.5 et 10.5

Nous avons ensuite étudié la cinétique d'adsorption des ions Cu^{2+} pour un film d'acide béhénique sur une solution de $CuCl_2$ à pH 7.5 et T=20°C. Les spectres de diffraction des rayons x sous incidence rasante [Fig. (8.7)] indiquent une différence avec la cinétique observée à pH 5.5. A t=23 min, on constate là encore la présence d'un pic dans le plan et d'un pic hors du plan [Fig. (8.7)a], soit une phase L_2 avec les paramètres de maille à deux molécules $a' = 4.78$Å, $b' = 8.68$Å, $\gamma' = 90°$ et un angle d'inclinaison de 17.5° ; mais contrairement à la cinétique précédente, on observe à t=127 min

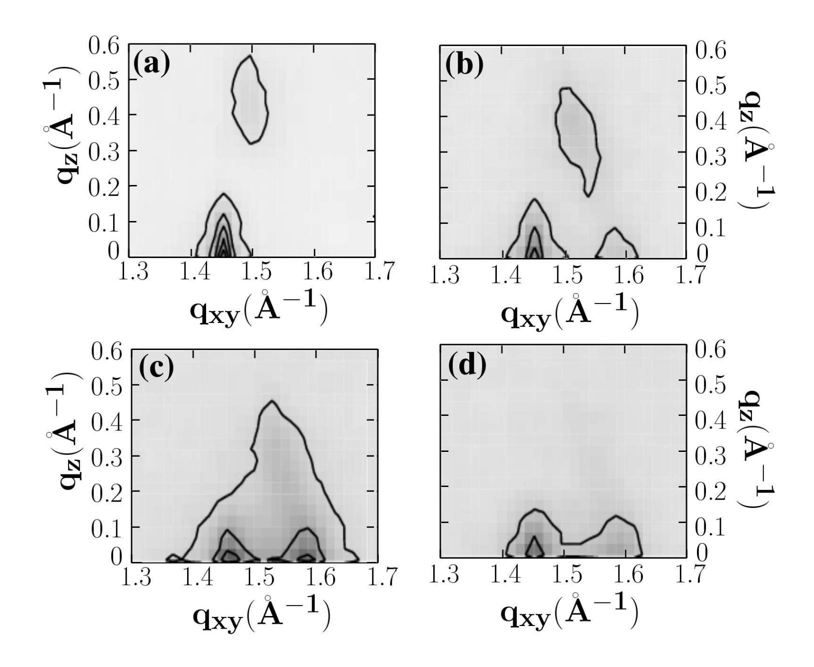


FIG. 8.7 – *Cinétique d'adsorption des ions Cu^{2+} observé par diffraction de rayons x sous incidence rasante pour un film d'acide béhénique sur une solution de $CuCl_2$ 1 ions/tête à pH 7.5 et T=20°C. (a) t=23 min; (b) t=127 min; (c) t=192 min; (d) t=254 min. Les figures indiquent les valeurs de q_z en fonction de q_{xy} avec l'intensité en lignes de niveaux.*

[Fig. (8.7)] une coexistence entre une phase L_2 et une phase présentant deux pics dans le plan. Cette transition est donc discontinue (transition du premier ordre). Les deux phases vont ainsi être présentes sur les spectres avec une intensité croissante du pic dans le plan à q_{xy}=1.589$\mathring{A}^{-1}$ et un angle d'inclinaison $\theta = 12.9°$ ne variant pas au cours de la transition [Fig. (8.7)c]. A t=254 min, le pic hors du plan n'est plus visible et le spectre ne présente plus qu'une phase X' proche de celle observée à pH 5.5 avec deux pics dans le plan et des paramètres de maille $a' = 4.45$Å, $b' = 8.65$Å et $\gamma' = 90°$. On observe ensuite un éloignement et un affinement des deux pics tout comme lors de la cinétique à pH 5.5 et donc une transition du second ordre jusqu'à l'état final.

Cette cinétique a été confirmée par microscopie à l'angle de Brewster sur un film d'acide béhénique en présence d'une solution de $CuCl_2$ 4 ions/tête à pH 7.5 et T=20°C [Fig. (8.8)]. Une cinétique similaire a été observée pour un film d'acide béhénique sur une solution de $CuCl_2$ 1.5 ions/tête à pH 10.5 et T=20°C [Fig. (8.9)]. Ainsi les Fig. (8.8)a et (8.9)a présentent des domaines de niveaux de gris différents correspondant aux directions azimuthales des molécules inclinées à la surface de l'eau. On constate ensuite une coexistence entre la phase inclinée et une phase X' présentant une anisotropie optique plus faible liée au réseau des molécules, avec de petits domaines de niveaux de gris différents [Fig. (8.8)b et (8.9)b]. La transition entre les deux phases est donc du premier ordre. Les zones de

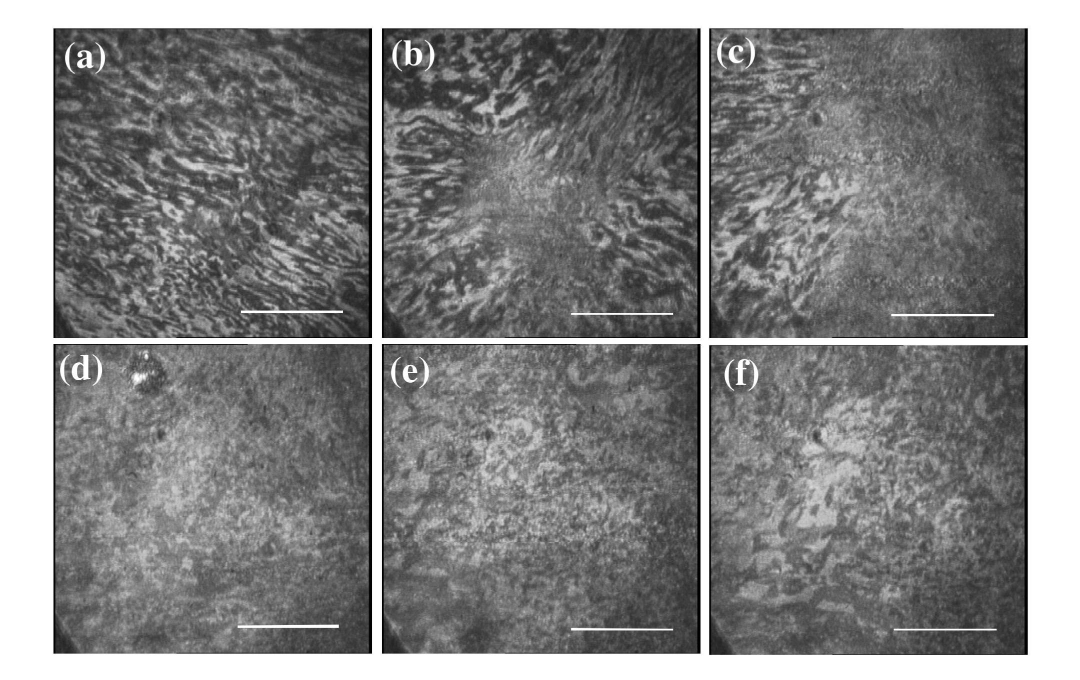


FIG. 8.8 – *Cinétique d'adsorption des ions Cu^{2+} observée par microscopie à l'angle de Brewster pour un film d'acide béhénique sur une solution de $CuCl_2$ 4 ions/tête à pH 7.5 et T=20° C. (a) t=7 min ; (b) t=56 min ; (c) t=62 min ; (d) t=75 min ; (e) t=97 min ; (f) t=117 min. La barre blanche représente 200µm.*

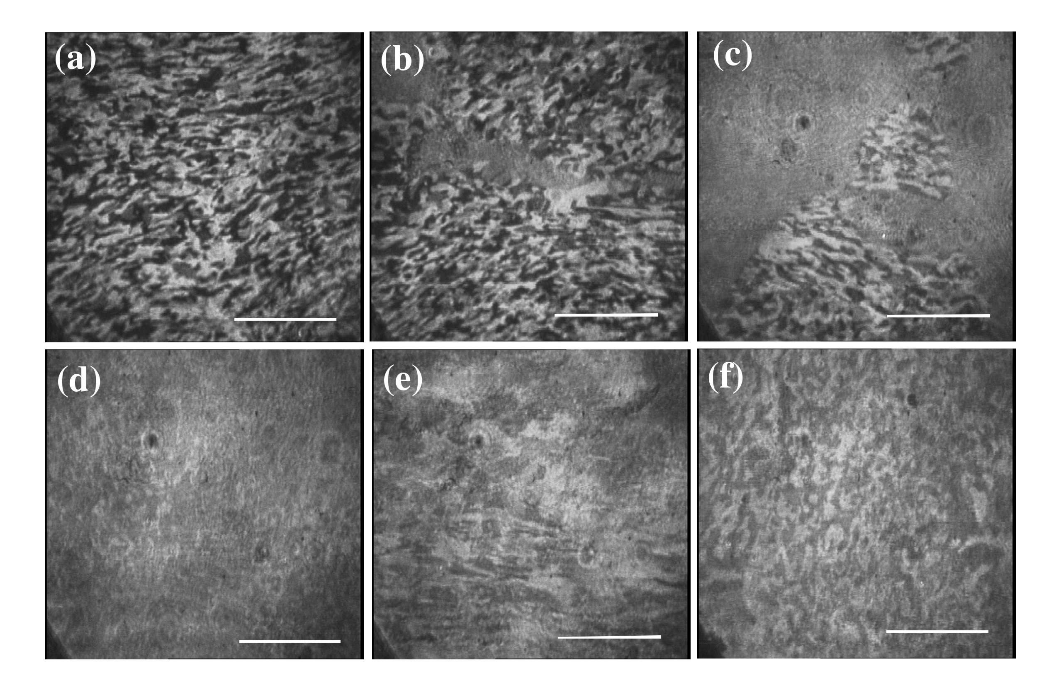


FIG. 8.9 – *Cinétique d'adsorption des ions Cu^{2+} observée par microscopie à l'angle de Brewster pour un film d'acide béhénique sur une solution de $CuCl_2$ 1.5 ions/tête à pH 10.5 et T=20° C. (a) t=5 min ; (b) t=16 min ; (c) t=69 min ; (d) t=121 min ; (e) t=142 min ; (f) t=203 min. La barre blanche représente 200µm.*

phase X' vont s'étendre au cours du temps [Fig. (8.8)c et (8.9)c] jusqu'à ce que le film ne présente plus de phase inclinée [Fig. (8.8)d et (8.9)d]. La transition suivante est continue, et marquée par une augmentation progressive de l'anisotropie optique liée au réseau des molécules ainsi qu'un accroissement de la taille des domaines de niveaux de gris différents [Fig. (8.8)e et (8.9)e] jusquà la phase finale [Fig. (8.8)f et (8.9)f].

8.3.3 Bilan de la cinétique d'adsorption du Cu^{2+}

Le pH joue un rôle très important dans l'enchaînement des phases au cours de la cinétique d'adsorption du Cu^{2+}. Aux trois pH que nous avons étudiés (pH 5.5, 7.5 et 10.5), le film a pour état initial une phase L_2 identique à celle observée sur eau pure. On constate ensuite l'existence d'une phase X' avec des chaînes verticales, dont les paramètres de maille vont se modifier progressivement jusqu'à atteindre ceux d'une phase X. Le pH intervient dans cet enchaînement au niveau de la première transition de phase : à pH 5.5, la transition entre la phase L_2 inclinée et la phase X' est une transition continue tandis qu'à pH 7.5 et 10.5, cette transition est discontinue et on observe donc une coexistence entre la phase L_2 et la phase X'.

8.4 Comparaison avec les cations formant un surréseau

Nous avons étudié dans ce chapitre les caractéristiques par isotherme, microscopie à l'angle de Brewster et diffraction de rayons x sous incidence rasante d'un film d'acide béhénique en présence de $CuCl_2$. Pour cela, nous avons appliqué des procédures similaires à celles que nous avons employées dans le chapitre 7 sur les systèmes organiques-inorganiques, nous avons observé l'état final, puis étudié l'influence d'une variation de pH et de concentration en $CuCl_2$ sur sa cinétique d'apparition.

Nous pouvons à présent comparer les résultats obtenus pour l'effet du $CdCl_2$, $MnCl_2$, $MgCl_2$ et $PbCl_2$ sur un film d'acide béhénique du chapitre précédent avec ceux que nous avons obtenus sur le $CuCl_2$. On observe tout d'abord que sur l'ensemble de ces systèmes, l'état final est particulièrement rigide. Cette rigidité est caractérisée sur les isothermes par une allure chaotique de la courbe. Cette seule information ne permet donc pas de déterminer si les cations de la sous-phase forment un surréseau inorganique.

Ensuite, dans tous ces systèmes, les caractéristiques de l'état final ne dépendent pas du pH : à nos trois pH d'étude (pH 5.5, 7.5 et 10.5) l'état final sur un film d'acide béhénique à T=20°C est toujours identique et ne dépend que de la nature du sel dans la sous-phase. Nous avons vu que le pH

jouait un rôle dans la quantité de sel nécessaire pour provoquer l'apparition de cette phase finale, aussi bien dans le cas du Cu^{2+} que dans les cas du chapitre précédent. Cependant, le pH semble jouer un rôle plus important dans la cinétique d'apparition de la phase X qu'il ne le faisait dans celle du surréseau inorganique. Ainsi, nous avons observé dans la section 7.2.2d concernant la cinétique d'adsorption du Mg^{2+} sur un film d'acide béhénique que le pH modifie l'enchaînement des phases au début de la cinétique : alors qu'à pH 5.5 le film présentait une phase L_2 suivie d'une phase I par une transition du premier ordre, à pH 10.5, on observait l'apparition d'une phase L'_2 entre la phase L_2 et la phase I. Nous en avons alors conclu que pour une valeur élevée de pH, le film se condensait plus fortement avant l'apparition de l'état intermédiaire et subissait une transition de phase identique à celle que l'on observe sur eau pure au cours de la compression d'un film d'acide béhénique à T=20°.

L'effet du pH sur un la cinétique d'adsorption des ions Cu^{2+} est différente. Contrairement à l'effet observé sur le film en présence de $MgCl_2$, le pH ne modifie pas l'enchaînement des phases mais l'ordre des transitions de ces phases. Ainsi, à pH 5.5, on observe une transition du second ordre (transition continue) entre la phase L_2 et la phase intermédiaire X' tandis qu'à pH 7.5 et 10.5, cette transition est du premier ordre (coexistence entre les deux phases).

L'influence des ions Cu^{2+} sur un film d'acide gras se révèle donc aussi complexe que celle des cations formant un surréseau inorganique. La phase X apparaissant aussi en présence d'autre sels de cations divalents (le $CaCl_2$ et le $ZnCl_2$ en particulier), il serait intéressant d'étudier ces autres systèmes pour pouvoir établir des règles générales quant à leur comportement et à l'influence du pH sur leur cinétique d'adsorption.

Conclusions et perspectives

Une puissante méthode d'analyse des structures à l'interface

Ces quinze dernières années, la technique de diffraction des rayons x sous incidence rasante a permis des avancées spectaculaires dans la détermination de la structure des interfaces. Dans le cas particulier des phases des acides gras sur eau pure, les dimensions du réseau et l'inclinaison des molécules ont très vite pu être déterminées précisément. L'existence, aujourd'hui, de sources de rayons x très intenses permet d'obtenir des spectres d'une très grande qualité et nous avons pu aller au-delà de l'analyse classique pour obtenir des informations à l'échelle de la molécule voire de la structure interne de la molécule.

Grâce à cette méthode, nous avons déterminé l'organisation des phases des acides gras sur eau pure, dont de nombreux paramètres n'étaient que soupçonnés par des calculs théoriques. L'analyse s'est révélée si performante que nous avons réussi à détecter une nouvelle phase pour les plus hautes pressions de surface.

Surréseau inorganique et liaisons hydrogène

A l'aide de notre méthode d'analyse des données de diffraction des rayons x sous incidence rasante, nous avons pu déterminer la structure des films organiques-inorganiques constitués lors de l'adsorption du Mn^{2+} ou du Mg^{2+} sous une monocouche d'acide béhénique à T=20°. Nous avons en particulier déterminé le nombre et la position précise des cations divalents dans le surréseau inorganique ainsi que l'organisation et la conformation des molécules du réseau organique. Cette étude nous a permis d'observer l'influence dominante sur cette organisation des atomes les plus proches de l'interface. Ainsi, les têtes polaires des acides gras semblent contraintes dans des positions précises. Nous avons de plus constaté que l'ajout de molécules d'eau améliorait l'analyse du surréseau formé par le magnésium. Il est donc facile d'imaginer la contribution à la structure du cristal bidimensionnel de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les fonctions carboxylate.

Nous avons ensuite constaté que de faibles variations des paramètres physicochimiques du système avaient une grande influence sur l'apparition et la qualité du surréseau. En particulier, pour voir l'apparition d'un cristal bidimensionnel, le film d'acide doit disposer des conditions de longueur de chaîne et de température bien précises équivalentes à une zone du diagramme de phases dans laquelle la séquence de phases au cours de la compression sur eau pure serait L_2 - L'_2 - S. Le pH se révèle aussi fondamental, la quantité de sel nécessaire pour l'apparition du surréseau étant plus faible lorsque le pH est élevé ; certains systèmes ne formant pas même de couche organique-inorganique organisée pour le pH de l'eau pure (pH 5.5).

Finalement, nous avons étudié la séquence de phases au cours de l'adsorption des cations divalents et de la formation du surréseau. Nous avons vu qu'il existait deux enchaînements possibles de phases au cours de la cinétique. Pour la majorité des types de cations formant un surréseau, elle implique un état intermédiaire avec une faible longueur de corrélation que nous suspectons être une phase de réorganisation de la sous-phase proche du film, et en particulier une modification des liaisons hydrogène. Le second type de cinétique ne concerne que l'adsorption du Pb^{2+} : on constate tout d'abord une forte condensation du film, identique à une compression du film sur eau pure jusqu'à la phase S, puis une transition continue jusqu'à la formation du surréseau.

Une étude plus complète de ce cristal par des méthodes d'exploration de l'environnement des cations dans le surréseau (EXAFS, SFG, PM-IRRAS, etc.) permettrait de caractériser plus précisément la structure du cristal, en particulier la présence de molécules d'eau et de liaisons hydrogène.

Vers l'étude de systèmes organiques-inorganiques plus complexes

Une recherche intensive est menée depuis de nombreuses années sur les mécanismes de la biominéralisation, qui se situent au confluent des recherches en biologie et en physicochimie. Deux approches ont été particulièrement mises en avant. Tout d'abord, une approche *in vivo* consistant à analyser le matériau naturel, en particulier à isoler et à analyser les protéines et les cristaux inorganiques responsables du phénomène [66, 67, 68]. La seconde approche est une étude *in vitro* qui consiste à reproduire la biominéralisation dans des systèmes bien contrôlés : cristallisation du $CaCO_3$ en présence d'une couche de peptides en surface ou d'un film d'acides gras [69, 70].

Ce dernier système présente de nombreux points communs avec celui que nous avons étudié dans cette thèse, et les techniques que nous avons développées tout au long de cette étude pourraient lui être appliquées, en particulier notre méthode d'analyse des spectres de diffraction de rayons x sous incidence rasante. Les informations recueillies seraient alors comparables avec l'ensemble des résultats que nous avons obtenus et nous permettraient d'en apprendre davantage sur ces phénomènes proches de ceux que l'on observe dans la nature.

Annexes

Annexe A

Constantes

$\mathcal{N}_a = 6.022 \times 10^{23}\text{atomes.mol}^{-1}$	Nombre d'avogadro
$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} F.m^{-1}$	Permittivité du vide
$e = 1.602 \times 10^{-19} C$	Charge de l'électron
$k_B = 1.381 \times 10^{-23} J.K^{-1}$	Constante de Boltzmann
$m_e = 9.11 \times 10^{-31} kg$	Masse de l'electron au repos
$r_e = 2.815 \times 10^{-15} m$	Rayon classique de l'électron
$g = 9.807 m.s^{-2}$	Accélération de la pesanteur terrestre

Annexe B

Groupes plans

On définit en cristallographie trois éléments de symétrie dans le plan : La rotation, la ligne miroir et la ligne de réflexion/glissement [Fig. (B.1)]. En combinant ces symétries, il est possible détablir une liste de 17 groupes plan que nous allons trier par type de maille (parallélogramme, rectangle, carré, triangle et hexagone).

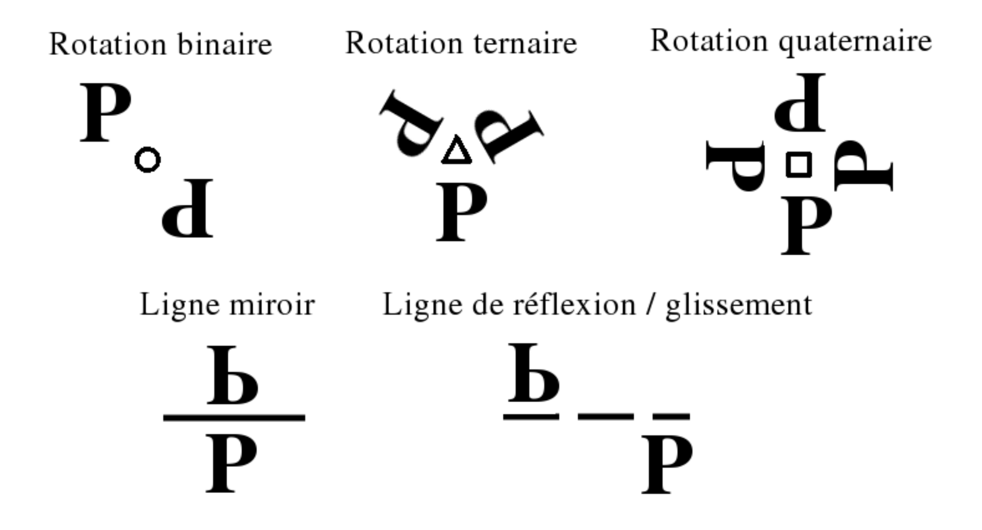


Fig. B.1 – *Eléments de symétries possibles dans le plan.*

Maille parallélogramme et rectangulaire

La Fig. (B.2) présente les groupes plans possibles pour une maille parallélogramme ou rectangulaire.

Seuls deux groupes plans sont possibles pour une maille parallélogramme : le groupe *p1* primitif

sans élément de symétrie et le groupe *p2* lui-aussi primitif disposant uniquement de symétries de rotation.

Les mailles rectangulaires sont plus complexes et présentent des lignes de symétrie miroir ou de réflexion / glissement. Ces groupes plans sont de deux types :

- **à maille primitive**. Dans cette catégorie, on trouve les mailles contenant des lignes de symétrie du même type parallèles entre elles (groupe pm et pg), des lignes de symétrie du même type croisées (pmm et pgg) et des lignes miroirs croisées avec des lignes de réflexion / glissement (groupe pmg). L'intersection des lignes de symétrie implique toujours l'existence de centres de rotation.

- **à maille centrée**. Dans cette catégorie, des lignes de symétrie différente sont parallèles. Une alternance de lignes miroir et de réflexion / glissement dans une seule direction constitue le groupe Cm ; une alternance de lignes miroir et de réflexion / glissement dans les deux directions forment le groupe Cmm.

Le tableau (B.1) reprend les opérations de symétrie de ces différents groupes plans, tels que décrits dans les tables cristallographiques [53].

Maille carrée, triangulaire et hexagonale

Les groupes plans à maille carrée, rectangulaire ou hexagonale utilisent sont liés à des symétries de rotation respectivement quaternaires, ternaires et hexagonales [Fig. (B.3)]. Il existe ainsi :

- trois groupes plans à mailles carrées, le groupe p4 avec uniquement des centres de rotation quaternaires et binaires ; le groupe p4m qui présente de plus des lignes miroir le long de ses diagonales (ce qui en induit deux autres parallèles aux côtés et passant par le centre du carré) ; et finalement le groupe p4g présentant deux lignes de réflexion / glissement parallèles aux côtés du carré et se croisant au centre (qui induisent des lignes miroir au niveau des côtés de la maille).

- trois groupes plans à mailles triangulaires, le groupe p3 présentant uniquement des centres de rotation ternaires ; puis deux groupes ajoutant des lignes miroirs - le groupe p31m avec des lignes miroirs confondues avec les côtés du triangle et le groupe p3m1 dont les lignes miroirs sont confondues avec les trois hauteurs du triangle.

- deux groupes plans à mailles hexagonales, le groupe p6 qui, comme les deux préceédents, ne dispose que de symétries de rotation et le groupe p6m avec douze lignes miroirs croisées au centre de l'hexagone.

Tab. B.1 – *Opérations de symétrie pour les groupes plans correspondant à une maille parallelogramme et rectangulaire. L'opérateur de symétrie est donné suivant le code : 1 (aucun changement), 2 (rotation binaire), t (translation), m (ligne miroir), a (lignes de réflexion / glissement à la verticale), b (ligne de réflexion / glissement à l'horizontal) avec le point 0 au centre de la maille [53].*

groupe plan	type de maille	opérateur de symétrie	transformation géométrique
p1	parallelo- gramme	(1) 1	(1) x,y
p2	parallelo- gramme	(1) 1 (2) 2 0,0	(1) x,y (2) $\bar{x}$ $\bar{y}$
pm	rectangle	(1) 1 (2) m 0,y	(1) x,y (2) $\bar{x}$,y
pg	rectangle	(1) 1 (2) b 0,y	(1) x,y (2) $\bar{x}$,y+1/2
p2mm	rectangle	(1) 1 (2) 2 0,0 (3) m 0,y (3) m 0,y (4) m x,0	(1) x,y (2) $\bar{x}$ $\bar{y}$ (3) $\bar{x}$,y (4) x,$\bar{y}$
p2mg	rectangle	(1) 1 (2) 2 0,0 (3) m 1/4,y (4) a x,0	(1) x,y (2) $\bar{x}$ $\bar{y}$ (3) $\bar{x}$+1/2,y (4) x+1/2,$\bar{y}$
p2gg	rectangle	(1) 1 (2) 2 0,0 (3) b 1/4,y (4) a x,1/4	(1) x,y (2) $\bar{x}$ $\bar{y}$ (3) $\bar{x}$+1/2,y+1/2 (4) x+1/2,$\bar{y}$+1/2
c1m1	rectangle centré	(1) 1 (2) m 0,y // (1) t 1/2,1/2 (2) b 1/4,y	 (1) x,y (2) $\bar{x}$,y
c2mm	rectangle centré	(1) 1 (2) 2 0,0 (3) m 0,y (4) m x,0 // (1) t 1/2,1/2 (2) 2 1/4,1/4 (3) b 1/4,y (4) a x,1/4	 (1) x,y (2) $\bar{x}$ $\bar{y}$ (3) $\bar{x}$,y (4) x,$\bar{y}$

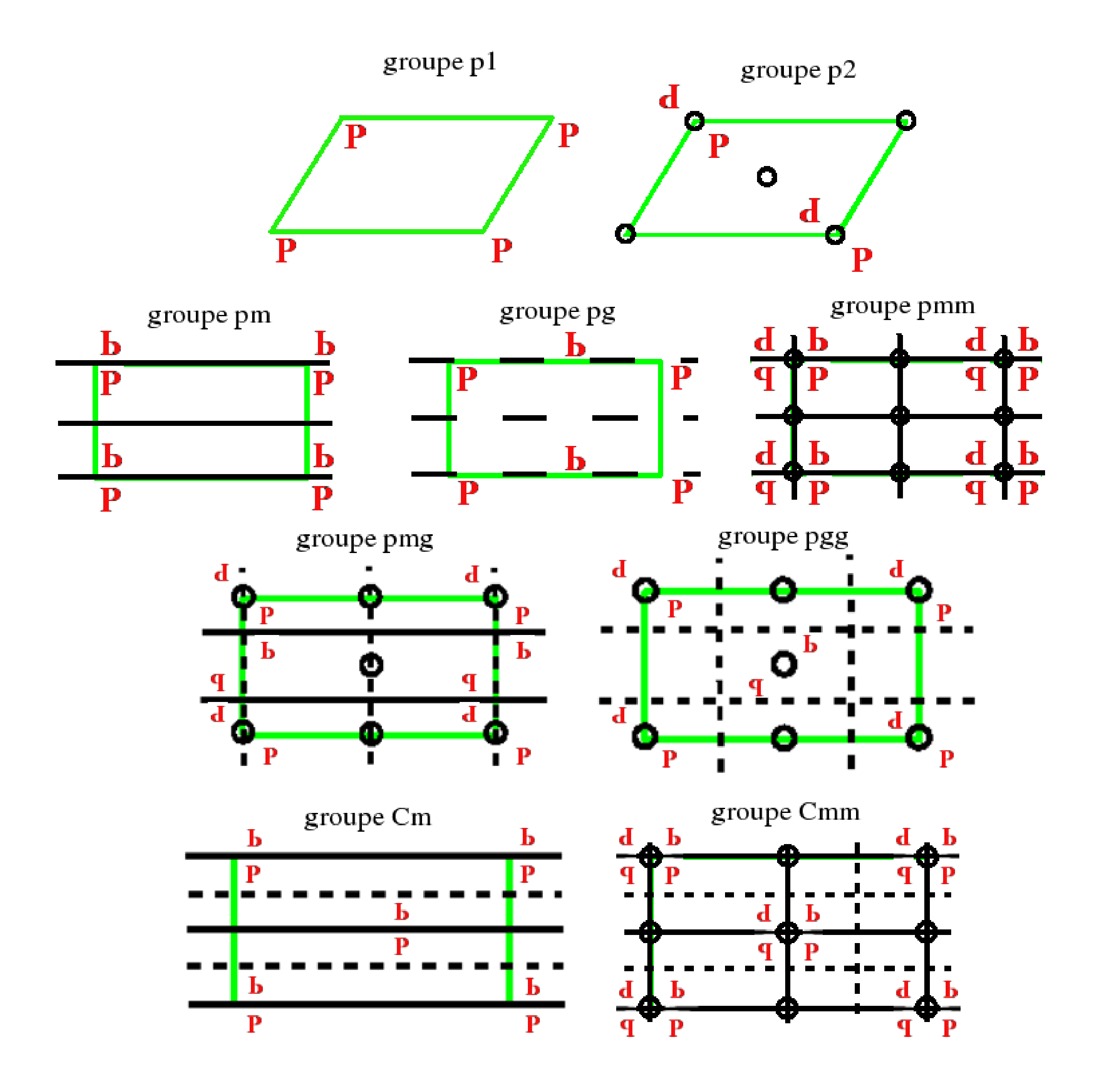


Fig. B.2 – *Groupes plans pour une maille paralléllogramme (p1, p2), rectangulaires primitive (pm, pg, pmm, pmg, pgg) et rectangulaire centrée (Cm, Cmm). Les plans miroirs sont représentés en lignes pleines et les plans de réflexion / glissement en lignes pointillées. Les centres de rotation binaires sont représentés par des cercles.*

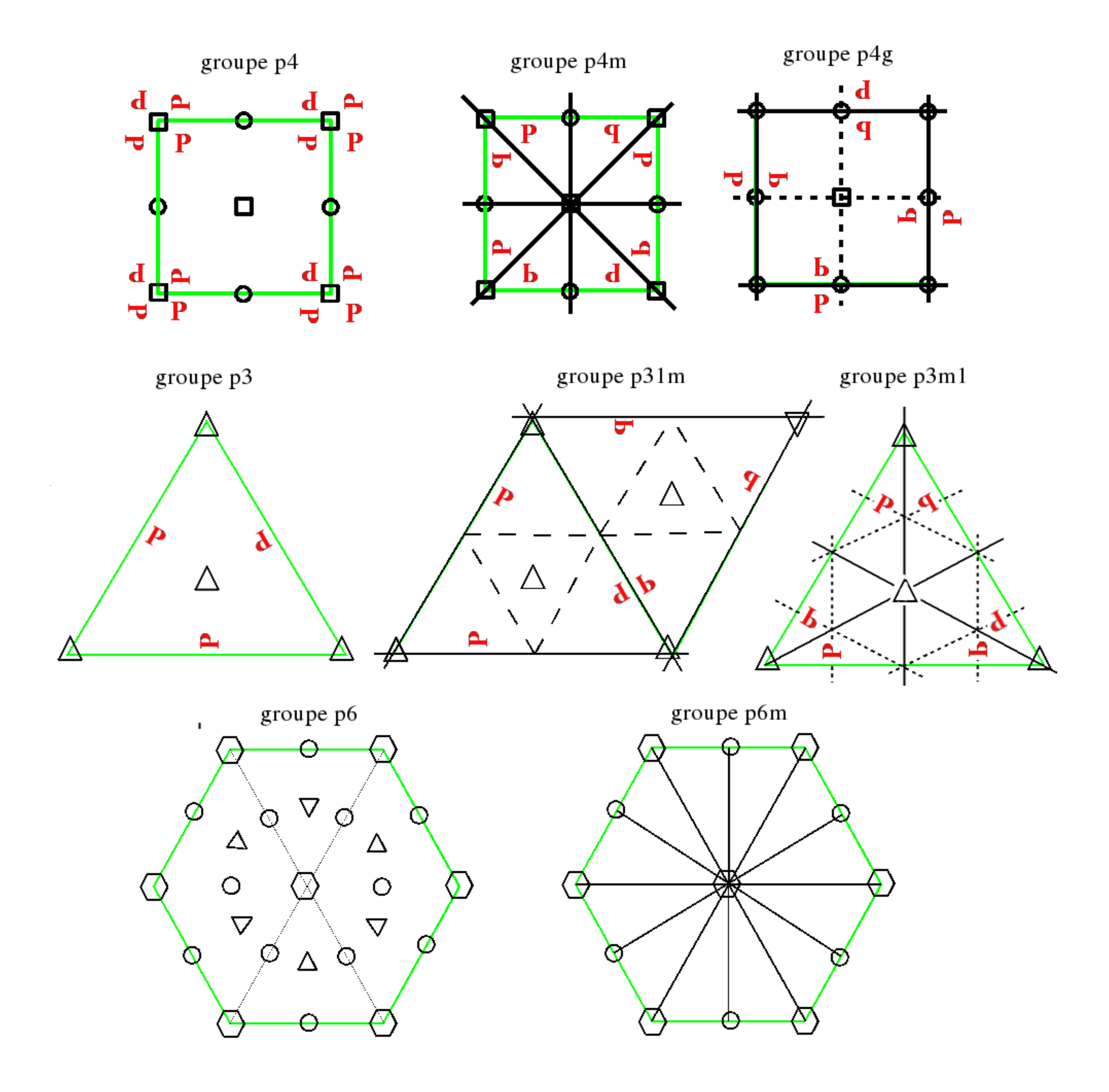


Fig. B.3 – *Groupes plans pour une maille carrée (p4, p4m, p4g), triangulaire (p3, p31m, p3m1) et hexagonale (p6 et p6m). Les lignes miroirs sont représentées par des lignes pleines et les lignes de réflexion / glissement par les lignes pointillées. Pour ces mailles, on trouve trois types de centres de rotation : binaire (cercles), tertiaire (triangle) et hexagonale (hexagone).*

Annexe C

Calcul des paramètres de maille

Paramètres de la maille à deux molécules

On s'intéresse aux lignes (hk) du réseau des molécules. La position du pic q_{hk} est lié à la distance d entre les lignes (hk) par la relation $q_{hk} = 2\pi/d_{hk}$

La Fig. (C.1)a indique la géométrie pour déterminer la distance d_{02} grâce à l'angle $\delta = \pi/2 - \gamma'$ et $\cos\delta = \sin\gamma' = 2d_{02}/b'$. On obtient donc :

$$q_{02} = \frac{4\pi}{b' \times \sin\gamma'} \tag{C.1}$$

La Fig. (C.1)b indique les différents paramètres géométriques nous permettant de calculer la distance d_{11} entre les réflexions (11). Soit c la diagonale du parallélogramme coupant l'angle γ. La valeur de c sera : $c = \sqrt{a'^2 + b'^2 - 2a' \times b' \times \cos(\pi - \gamma')} = \sqrt{a'^2 + b'^2 + 2a' \times b' \times \cos\gamma'}$. Si on décompose l'angle $\pi - \gamma'$ en deux angles α_1 et α_2, on obtient les valeurs suivantes :

$$\sin\alpha_1 = c_1/a' \quad \cos\alpha_1 = d_{11}/a'$$
$$\sin\alpha_2 = c_2/b' \quad \cos\alpha_2 = d_{11}/b'$$

Soit :

$$\sin(\alpha_1 + \alpha_2) = \sin(\pi - \gamma') = \sin\gamma' = \frac{c_1}{a'} \times \frac{d_{11}}{b'} + \frac{c_2}{b'} \times \frac{d_{11}}{a'} = \frac{d_{11}}{a' \times b'} \times (c_1 + c_2) \tag{C.2}$$

$$d_{11} = \frac{a' \times b' \times \sin\gamma'}{c} \tag{C.3}$$

On obtient donc :

$$q_{11} = \frac{2\pi}{a' \times b' \times \sin\gamma'}\sqrt{a'^2 + b'^2 + 2a' \times b' \times \cos\gamma'} \tag{C.4}$$

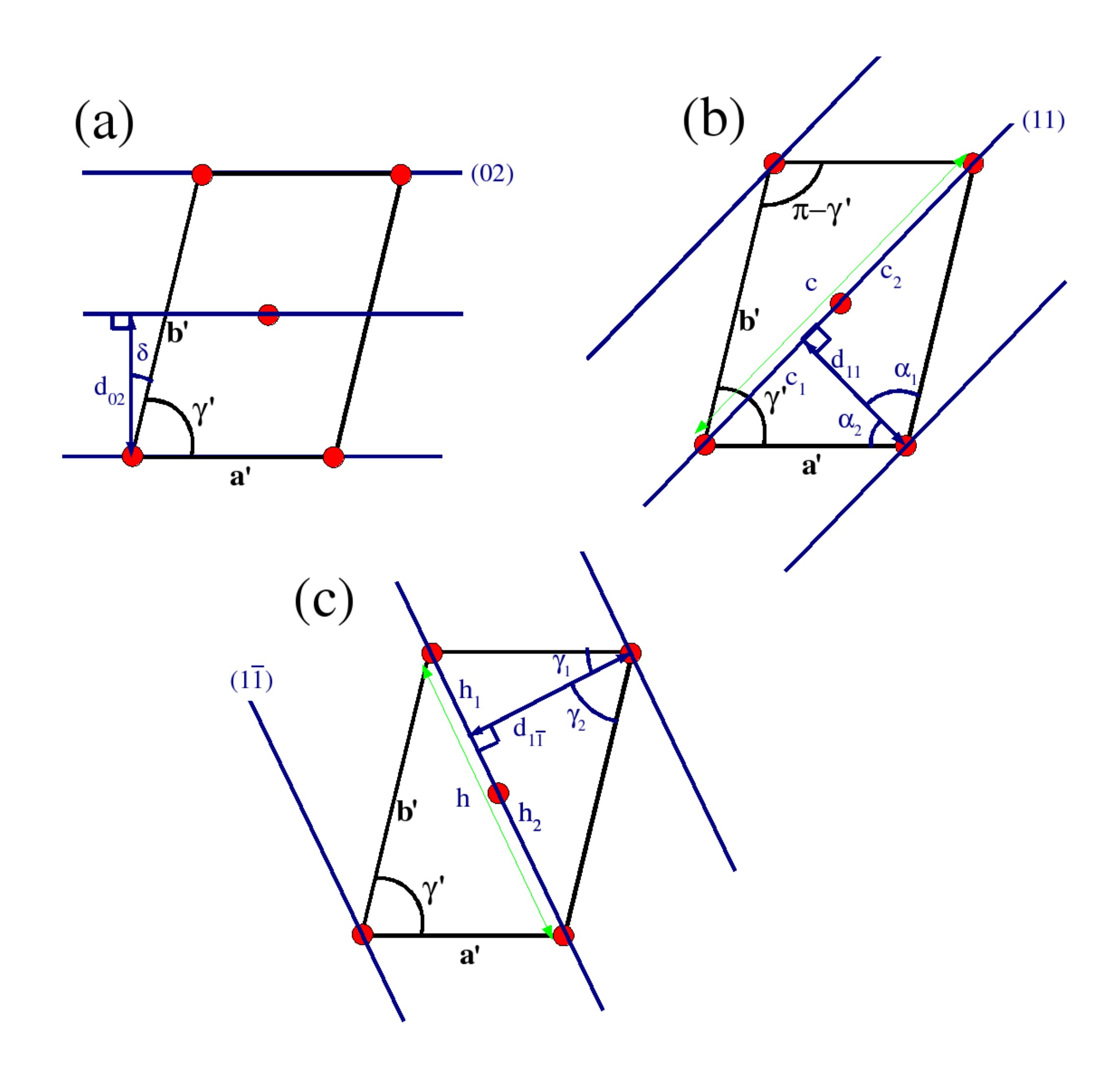


FIG. C.1 – *Représentation de la maille à deux molécules avec les lignes (hk).*

De la même façon, on peut calculer h à partir de la Fig. (C.1)c : $h = \sqrt{a'^2 + b'^2 - 2a' \times b' \times \cos\gamma'}$; et suivre le même raisonnement que les Eq (C.2) et (C.3) en décomposant γ' en $\gamma_1+\gamma_2$ pour obtenir :

$$q_{1\bar{1}} = \frac{2\pi}{a' \times b' \times \sin\gamma'}\sqrt{a'^2 + b'^2 - 2a' \times b' \times \cos\gamma'} \tag{C.5}$$

A partir de l'Eq.(C.1) on peut immédiatement calculer la valeur du paramètre b' en fonction de l'angle γ' :

$$b' = \frac{4\pi}{q_{02}\sin\gamma'} \tag{C.6}$$

Ensuite, on peut combiner les Eq. (C.4) et (C.5) :

$$\begin{aligned} \frac{q_{11}^2 + q_{1\bar{1}}^2}{q_{02}^2} &= \frac{a'^2 + b'^2}{2a'^2} ; \\ \frac{q_{11}^2 - q_{1\bar{1}}^2}{q_{02}^2} &= \frac{b'}{a'}\cos\gamma' ; \end{aligned} \tag{C.7}$$

il est alors possible de déterminer l'angle γ' et la valeur du paramètre b' :

$$\cos\gamma' = \frac{q_{11}^2 - q_{1\bar{1}}^2}{q_{02}\sqrt{2q_{11}^2 + 2q_{1\bar{1}}^2 - q_{02}^2}} ; \tag{C.8}$$

$$a' = \frac{b' \times q_{02}}{\sqrt{2q_{11}^2 + 2q_{1\bar{1}}^2 - q_{02}^2}} ; \tag{C.9}$$

Paramètres de la maille à une molécule

Les pics du premier ordre pour une maille à une molécule seront les pics indexés (10), (10) et ($1\bar{1}$). De la même façon que précédemment, on peut déterminer les distances entre les lignes et ainsi retrouver la norme des vecteurs d'onde dans le plan de l'interface :

$$q_{10} = \frac{2\pi}{a\sin\gamma} ; \tag{C.10}$$

$$q_{01} = \frac{2\pi}{b\sin\gamma} ; \tag{C.11}$$

$$q_{1\bar{1}} = \frac{2\pi}{ab\sin\gamma}\sqrt{a^2 + b^2 + ab\cos\gamma}. \tag{C.12}$$

A partir des Eq. (C.10) et (C.11), on peut calculer facilement les paramètres a et b.

$$a = \frac{2\pi}{q_{10}\sin\gamma} ; \tag{C.13}$$

$$b = \frac{2\pi}{q_{01}\sin\gamma}. \tag{C.14}$$

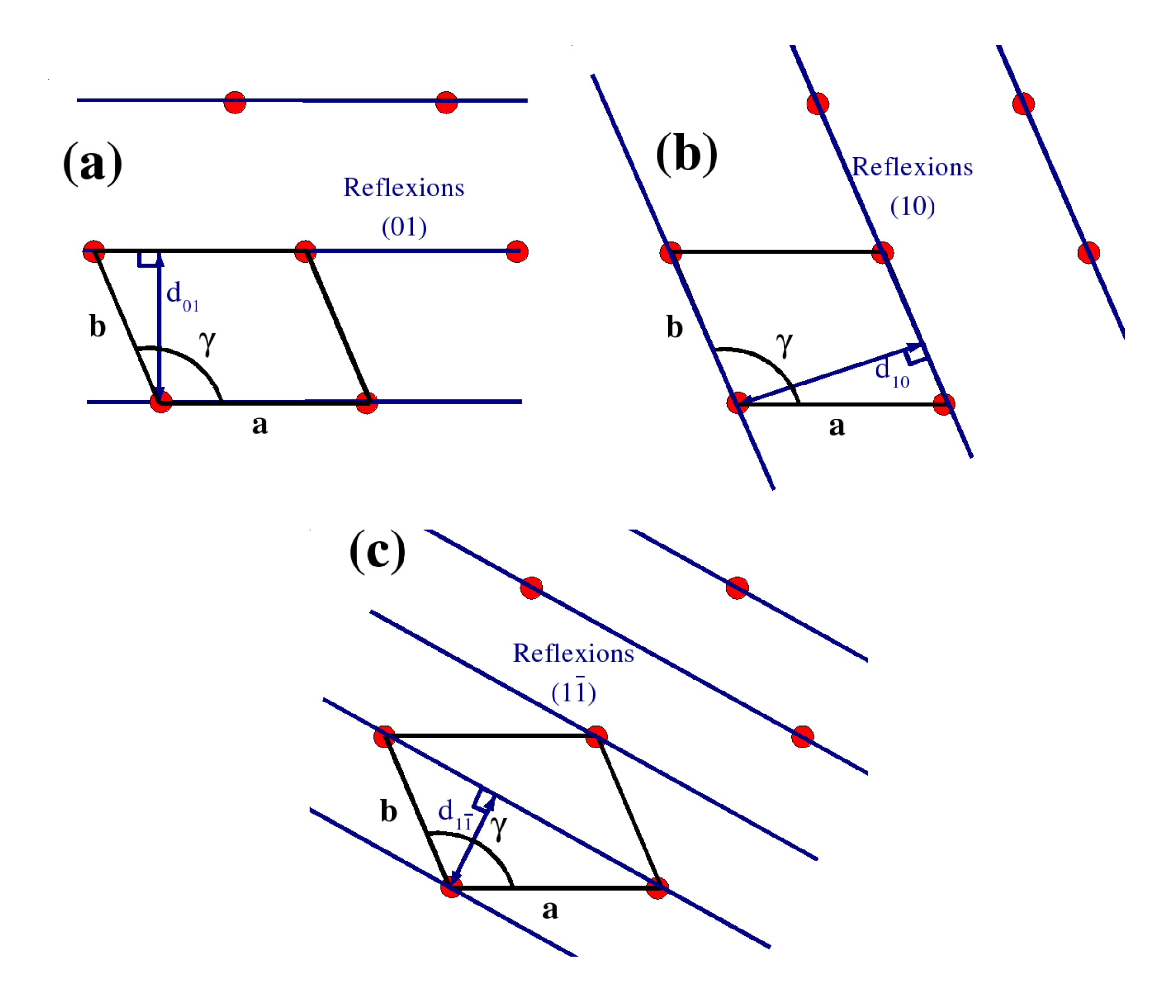


FIG. C.2 – *Représentation de la maille à une molécule avec les lignes (hk).*

En combinant ensuite ces deux equations avec l'Eq. (C.12) on peut calculer l'angle γ :

$$\begin{aligned}
q_{1\bar{1}}^2 &= \frac{q_{10}^2 \times q_{01}^2 \times \sin\gamma}{4\pi^2}(a^2 + b^2 + 2ab\cos\gamma) \\
&= q_{10}^2 \times q_{01}^2 \times \left(\frac{a^2\sin^2\gamma}{4\pi^2} + \frac{b^2\sin^2\gamma}{4\pi^2} + 2\frac{a\sin\gamma}{2\pi} \times \frac{b\sin\gamma}{2\pi} \times \cos\gamma\right) \\
&= q_{10}^2 \times q_{01}^2 \times \left(\frac{1}{q_{10}^2} + \frac{1}{q_{01}^2} + \frac{2}{q_{10} \times q_{01}} \times \cos\gamma\right) \\
&= q_{01}^2 + q_{10}^2 + 2q_{01} \times q_{10} \times \cos\gamma
\end{aligned} \tag{C.15}$$

Soit finalement :

$$\cos\gamma = \frac{q_{1\bar{1}}^2 - q_{10}^2 - q_{01}^2}{2q_{10} \times q_{01}} \tag{C.16}$$

Direction et angle d'inclinaison des molécules

Soit $\mathbf{n}$ le vecteur définissant l'axe de la molécule dans l'espace. Dans le repère orthonormal (**x,y,z**), le vecteur $\mathbf{n}$ a pour coordonnées :

$$\mathbf{n} = \cos\phi\sin\theta\mathbf{x} + \sin\phi\sin\theta\mathbf{y} + \cos\theta\mathbf{z}. \tag{C.17}$$

Dans le même repère, on peut définir les vecteur de la maille élémentaire **a'** et **b'** par :

$$\begin{aligned}
\mathbf{a}' &= a'\mathbf{x} + 0\mathbf{y} + 0\mathbf{z} \\
\mathbf{b}' &= b\cos\gamma'\mathbf{x} + b'\sin\gamma'\mathbf{y} + 0\mathbf{z}
\end{aligned} \tag{C.18}$$

On peut donc écrire les coordonnées des vecteur $\mathbf{x}$ et $\mathbf{y}$ dans la base définie par les paramètres de la maille élémentaire **a'**, **b'** et l'angle γ' :

$$\begin{aligned}
\mathbf{x} &= \frac{1}{a'}\mathbf{a}' \\
\mathbf{y} &= \frac{1}{\sin\gamma'}\frac{\mathbf{b}'}{b'} - \frac{1}{\tan\gamma'}\frac{\mathbf{a}'}{a'}
\end{aligned} \tag{C.19}$$

Le vecteur $\mathbf{n}$ peut être décrit par l'angle d'inclinaison θ et la direction d'inclinaison ϕ [Fig. (C.3)]. A l'aide de ces deux composantes, on peut définir le vecteur $\mathbf{n}$ dans la base de la maille élémentaire :

$$\begin{aligned}
\mathbf{n} &= \cos\phi\sin\theta\mathbf{x} + \sin\phi\sin\theta\mathbf{y} + \cot\theta\mathbf{z} \\
\mathbf{n} &= \left(\cos\phi\sin\theta - \frac{\sin\phi\sin\theta}{\tan\gamma'}\right)\frac{\mathbf{a}'}{a'} + \frac{\sin\phi\sin\theta}{\sin\gamma'}\frac{\mathbf{b}'}{b'} + \cos\theta\mathbf{z}
\end{aligned} \tag{C.20}$$

Il est maintenant possible de définir le vecteur d'onde $\mathbf{q}^{\mathbf{hk}}$ dans le plan de la maille élémentaire :

$$\mathbf{q}^{\mathbf{hk}} = h\mathbf{a}'* + k\mathbf{b}'* + q_z^{hk}\mathbf{z} \tag{C.21}$$

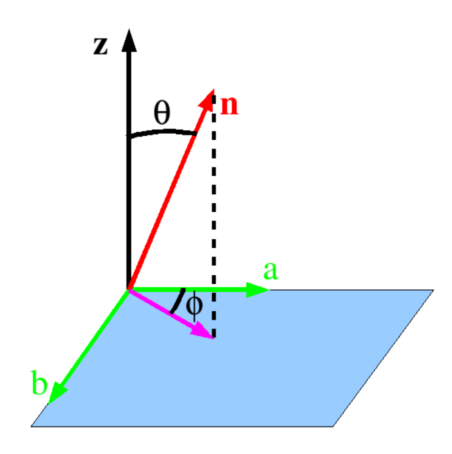


Fig. C.3 – *Représentation du vecteur* **n** *de l'axe de la molécule et de ses deux composantes : l'angle d'inclinaison θ et la direction d'inclinaison ϕ.*

L'intensité hors du plan est maximale lorsque le produit scalaire **q.n=0** soit :

$$
\begin{aligned}
h\left(\cos\phi\sin\theta - \frac{\sin\phi\sin\theta}{\tan\gamma'}\right)\frac{2\pi}{a'} + k\frac{\sin\phi\sin\theta}{\sin\gamma'}\frac{2\pi}{b'} + q_z^{hk}\cos\theta &= 0 \\
-\frac{1}{\cos\theta}\left\{h\left(\cos\phi\sin\theta - \frac{\sin\phi\sin\theta}{\tan\gamma'}\right)\frac{2\pi}{a'} + k\frac{\sin\phi\sin\theta}{\sin\gamma'}\frac{2\pi}{b'}\right\} &= q_z^{hk} \qquad \text{(C.22)}
\end{aligned}
$$

Si on s'intéresse uniquement aux trois pics du premier ordre de la maille à deux molécules (11), $(1\overline{1})$ et (02), leur composante hors du plan sécrira :

$$
q_z^{02} = -\frac{4\pi}{b'}\frac{\sin\phi\tan\theta}{\sin\gamma'} \qquad \text{(C.23)}
$$

$$
q_z^{11} + q_z^{1\overline{1}} = \frac{4\pi}{a'}\left(\frac{\sin\phi\tan\theta}{\tan\gamma'} - \cos\phi\tan\theta\right) \qquad \text{(C.24)}
$$

A partir de l'Eq. (C.23), on trouve facilement $\tan\theta$:

$$
\begin{aligned}
\tan\theta &= \frac{a'}{4\pi}\frac{q_z^{11} + q_z^{1\overline{1}}}{\sin\phi/\tan\gamma' - \cos\phi} \\
&= \frac{a'\sin\gamma'}{4\pi}\frac{q_z^{11} + q_z^{1\overline{1}}}{\sin\phi\cos\gamma' - \cos\phi\sin\gamma'} \qquad \text{(C.25)}
\end{aligned}
$$

En combinant les Eq. (C.25) et (C.23), on trouve la valeur de ϕ :

$$
\begin{aligned}
q_z^{02} &= -\frac{a'}{b'}\frac{(q_z^{11} + q_z^{1\overline{1}}) \times \sin\phi}{\sin\phi\cos\gamma' - \cos\phi\sin\gamma'} \\
\frac{\cos\phi}{\sin\phi}\sin\gamma' &= \frac{a'}{b'}\frac{q_z^{11} + q_z^{1\overline{1}}}{q_z^{02}} + \cos\gamma' \\
\cot\phi &= \frac{1}{\sin\gamma'}\left(\frac{a'}{b'}\frac{q_z^{11} + q_z^{1\overline{1}}}{q_z^{02}} + \cos\gamma'\right) \qquad \text{(C.26)}
\end{aligned}
$$

Annexe D

Programme d'analyse ARAX

Pré-requis à l'utilisation du logiciel

Le programme ARAX a été développé en **Python**, langage de programmation gratuit disponible à l'adresse http ://www.python.org/ sous environnement linux. Il nécessite l'installation des extensions :

- **Numerical Python** : http ://numpy.scipy.org/ et

- **ScientificPython** : http ://starship. python.net/ hinsen/ScientificPython/.

Le noyau du programme est le logiciel **SHELX-97** développé par Georges Sheldrick et disponible sur inscription à l'adresse http ://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/.

Organisation de l'espace de travail et lancement du programme

Pour calculer efficacement et de façon à éviter au maximum les mauvaises manœuvres, le programme utilise une structure de dossiers comme suit :

./arax/ dossier de travail (contient les fichiers source.hkl et source.ana)

./arax/prog/ (contient tous les fichiers avec l'extension .py)

./arax/resultats/ (contiendra tous les fichiers résultat)

./arax/trash/ (contiendra les anciens fichiers résultat ainsi que certains fichiers temporaires).

Un fichier de commande portant portant l'extension .ana doit ensuite être écrit. Un exemple de fichier de commande source.ana est donné dans les pages suivantes. Le fichier .ana doit porter le même nom que le fichier .hkl (par exemple, le fichier source.ana correspond à un fichier source.hkl).

On lance simplement le programme en utilisant la commande dans le shell :

> **python prog/arax.py source.ana**

Description des différents sous-programmes

Fichier de commande *source.ana*

Le fichier de commande contient l'ensemble des paramètres du modèle.

Il commence par une description des paramètres du recuit simulé (voir la section 4.4.2). Ensuite, les caractéristiques du film qui ne seront pas explorés pendant l'analyse : nombre de carbones de la chaîne, paramètres de maille et nombre de molécules dans la super-maille.

Les paramètres suivant sont les paramètres continus : on saisit leur nom (tilt, alpha, beta, etc. Voir la section 4.3 pour leur description) puis l'intervalle dans lequel ils vont pouvoir varier (valeur minimale valeur maximale pas).

Enfin, les derniers paramètres sont discrets. On saisit la valeur *nbdef* le nombre de coudes ou de défauts gauches possibles dans les chaînes, puis on donne une valeur defautx pour chacune des molécules de la super-maille avec x le numéro de la chaîne considérée.

En fin de fichier, on saisit les atomes à ajouter au modèle (par exemple des cations divalents, des atomes d'oxygène, etc). On indique tout d'abord si le programme doit faire varier leur position au cours de l'analyse (fitions = oui / non), le symbole chimique de l'atome d'intérêt (sous la dénomination "type"), le nombre d'atomes dans la super-maille (nbions) puis leur position (posx0, posy0, posz0 avec 0 le numéro de l'ion considéré) ; cette position est donnée par rapport aux dimensions de la maille et par rapport à la valeur saisie en "cadre". Le cadre indique le nombre de graduations sur les axes de la maille - ainsi, un "cadre = 100" indique que les ions auront 100 positions possibles sur le vecteur a et 100 positions possibles sur le vecteur b. La position absolue de l'atome sera alors définie par (posx/cadre) **a** + (posy/cadre) **b** avec une profondeur en $\mathring{A}$ de posz. La dernière valeur à entrer dans le fichier est le paramètre "lat" qui indique la lattitude de déplacement des ions dans la maille au cours de l'analyse par rapport à leur position d'origine.

Programme de lancement *arax.py*

Le programme *arax.py* est celui qui lance l'analyse.

Il répertorie tout d'abord les paramètres saisis dans le fichier de commande *source.ana* et les entre dans un dictionnaire nommé *dico*, chacune des valeurs ayant comme clé leur nom. Ainsi, le programme disposera d'une base de donnée efficace dans laquelle il peut rechercher les paramètres dont il a besoin (par exemple, pour retrouver la valeur de l'inclinaison de la molécule, il suffira de chercher la valeur donnée par la clé "tilt" dans dico par la commande dico['tilt'][0]). Le dictionnaire contiendra aussi les donnée de variation des paramètres sous la dénomination dico['clé'][1] la valeur minimale, dico['clé'][2] la valeur maximale et dico['clé'][3] le pas de variation. Les seuls paramètres

n'intégrant pas le dictionnaire sont les conformations des acides gras et les atomes supplémentaires, qui sont répertoriés dans des tableaux *matdef* et *mations*.

Le fichier lance ensuite un premier calcul à partir des paramètres du fichier de commande en appelant le sous-programme g2_main. Il définit, à partir de ce premier calcul, une valeur de χ^2 de référence. Il est impératif que le modèle initial donne une valeur de χ^2 et donc que SHELX-97 puisse calculer une courbe théorique.

Si l'utilisateur désire juste connaître la valeur liée à son ensemble de paramètres, le programme s'arrête ici. Sinon, le programme envoie vers le sous-programme g6_anneal pour lancer l'analyse par recuit simulé.

Sous-programme *g1_copie.py*

Ce sous-programme est le reflet inverse du programme *arax.py*, c'est-à-dire qu'il va érire un fichier de commande à partir des valeurs contenues dans le dictionnaire *dico* et les tableaux *matdef* et *mations*.

Cette procédure est utilisée lorsqu'un nouvel ensemble de paramètres donné par l'analyse présente un meilleur χ^2 que pr 'ecédemment. Ainsi, il est possible de disposer, lorsque le programme s'arrête, d'un fichier de commande déjà prêt contenant les meilleurs paramètres de l'analyse. On peut ensuite relancer une analyse pour affiner ces paramètres, ou les modifier pour constater l'influence d'un ou plusieurs paramètres.

Sous-programme principal *g2_main.py*

Comme son nom l'indique, le sous-programme *g2_main.py* pilote la création du modèle moléculaire, son analyse, recueille le χ^2 obtenu puis affiche les paramètres à l'écran et dans un fichier résultat.

Tout d'abord, il va appeler le sous-programme *g3_modele.py* en lui indiquant les positions initiales des acides gras ainsi que les paramètres du dictionnaire *dico* à utiliser (par exemple s'il doit utiliser "azimuth1" ou "azimuth2").

Une fois le modèle entièrement crée et stocké dans un fichier *.modele*, il appelle le sous-programme *g4_shelx.py* pour transformer ce modèle moléculaire en fichier de données exploitable par SHELX-97. Il lance ensuite le programme SHELX-97 et élimine les fichiers inutiles pour notre analyse.

Le sous-programme lance ensuite la routine *g5_traitement.py* qui va calculer la valeur de χ^2 à partir des fichiers créés par SHELX-97.

Finalement, il affiche les paramètres du calcul à l'écran ainsi que la valeur de χ^2 obtenue. Ces données sont aussi stockées dans un fichier *source.fin* et *source.rst*.

Sous-programme *g3_modele.py*

Ce sous-programme crée un modèle moléculaire en fixant les positions des différents atomes du système. Tel qu'il est écrit ici, il permet de créer des molécules d'acide gras graâce aux éléments définis dans le chapitre 1. Il utilise les paramètres du dictionnaire *dico* comme le nombre de carbones dans la molécule, l'azimuth α de la chaîne carbonée, etc. pour créer le modèle dans l'espace et écrire les coordonnées de la molécule dans un repère cartésien (x,y,z). L'ensemble des valeurs est écrit dans un fichier *.modele* qui sera réutilisé par le sous-programme *g4_shelx*.

Sous-programme *g4_shelx.py*

Ce fichier crée un fichier de commande *source.ins* utilisable par SHELX à partir du modèle moléculaire créé par le sous-programme *g3_modele.py*.

Vous pouvez consulter le manuel d'utilisation de SHELX-97 pour comprendre la structure de ces fichiers ainsi que la façon de l'exploiter du programme SHELX.

Sous-programme *g5_traitement.py*

Ce sous-programme calcule la valeur de χ^2 à partir des valeurs des points expérimentaux et de calculés par SHELX à partir du modèle moléculaire.

Le programme lit tout d'abord le fichier *source.fcf* qui contient les valeurs expérimentales et calculées pour les différents triplets (h,k,l). Il intègre ces valeurs dans un dictionnaire nommé *fcf* en utilisant comme clé les indices de Miller. Il est donc possible de retrouver rapidement les intensité théoriques et calculées pour un ensemble d'indices de Miller. Par exemple, si on désire connaître les réflexions pour l'ensemble h=1, k=1, ℓ=12, fcf[(1,1,12)][0] donnera l'intensité calculée à partir du modèle, fcf[(1,1,12)][1] l'intensité expérimentale et fcf[(1,1,12)][2] l'erreur de l'intensité expérimentale.

A partir du dictionnaire *fcf*, le fichier calcule ensuite l'écart entre les intensités calculées et expérimentales. Pour cela, il regroupe tout d'abord les valeurs dont le pic est dégénéré en moyennant les valeurs du dictionnaire pour les couples (h,k) appartenant au même pic. Il calcule ensuite le χ^2 de la façon définie dans la section 4.1.2. Si jamais le modèle a été rejeté par SHELX, c'est-à-dire qu'il n'a pas donné d'intensités calculées, on considère que le χ^2 est de 10^8, ce qui évite au programme de se terminer.

Sous-programme *g6_anneal.py*

Ce sous-programme modifie les paramètres du dictionnaire *dico* par la méthode de recuit simulée que nous avons déjà décrite dans la section 4.4.2.

Sous-programme *g8_logplot.py*

Ce sous-programme utilise le logiciel *gnuplot* pour tracer un graphe récapitulatif des courbes expérimentales et calculées à la fin de l'analyse. On peut voir de tels graphes dans les section 6.4 et 6.5.

Fichier de commande source.ana

```
# desirez-vous fitter le fichier ?
fit = oui

anneal = oui
# parametres du simulated annealing
temp = 100.
dtemp = 0.95
succtot = 20
endtemp = 10.

# Suite d'un fichier interrompu
inter = non

# ----- PARAMETRES FIXES -----
# nom du fichier hkl (sans le .hkl)
rac = source
# nom des fichiers de sortie
fic = sortie

# nombre de carbones dans la molecule :
Ca = 14
# parametre de la maille :
a = 5.0907
b = 8.4994
c = 560.
gamma = 90.
# nombre de molecules dans la maille:
nbre = 2
# Creer un fichier pdb
pdb = oui

# ------ Parametres du fit ------
# pour chaque parametre, indiquer la valeur initiale,
# puis la valeur minimale et maximale et le pas du fit.

# Debye-Waller des carbones (en A )
Ux = 0.6 0.1 4.0 0.1
Uy = 0.2 0.1 4.0 0.1
Uz = 0.1 0.1 10.0 0.1
# Decalage en z entre les 2 molecules (en A)
k = 0.0 0.0 0.0

tilt = 17.1 10.0 30.0 0.1

# ------ Premiere molecule (angles en degres) ------
azimuth1 = 160.0 0.0 360.0 5.0
beta1 = 290.0 0.0 360.0 10.0
alpha = 180.
# ------ Seconde molecule (angles en degres) ------
azimuth2 = 75.0 0.0 360.0 5.0
beta2 = 200.0 0.0 360.0 10.0
alpha2 = 180.

# liberte de rotation de l'azimuth (1    180  )
libre = 15.0 0.0 60.0 5.0
prec = 5. # pas de la rotation
dec = 0. # direction du tilt

# rotation du Cterminal
ter = 10.0 0.0 360.0 10.0

# nombre de defauts maximum par chaine
# apres defautx : pos1 pos2 - type
# (0=trans, 1=gauche, 2=coude)
fitdef = oui
nbdef = 2
defaut1 = 4 0 - 0
defaut2 = 11 0 - 2

# ------ position des atomes suppl\'ementaires ------
fitions = non
type = Mn # type d'ion considere
nbions = 2 # nombres d'ions dans la maille
posx1,posy1,posz1 = 20 20 -1
posx2,posy2,posz2 = 51 62 -1
cadre = 100 # maillage des position : a/cadre , b/cadre
lat = 300 4 # lattitude de fit (en (x,y) et en z)
```

programme arax.py

```
import g2_main,g6_anneal,g8_logplot,g1_copie
import sys,os,time
from Numeric import *

def data():
# recuperation des donnees du fichier de commande
# - un dictionnaire dico (tab[0]) contenant les donnees de l'acide
# - une matrice mations (tab[1]) contenant les positions initiales
#   des ions
# - une matrice matdef (tab[2]) contenant les positions des defauts.
    com=sys.argv[1]
    cmd=open(com,'r')

    dico={}
    ions,cdef=0,0
    for line in cmd:
        if ions!=0:
            a=line.split()
            for x in range(3):
                mations[xions-ions][x]=int(a[x+2])
            ions=ions-1
        if cdef!=0:
            a=line.split()
            for x in range(defa):
                matdef[dimdef-cdef][x]=int(a[x+2])
                matdef[dimdef-cdef][defa]=int(a[defa+3])
            cdef=cdef-1
        else:
            try:
                a=line.split()
                if a[0][0]!='#':
                    try:
                        dico[a[0]]=[a[2],a[3],a[4],a[5]]
                    except:
                        dico[a[0]]=[a[2]]
                    if a[0]=='nbions':
                        ions=xions=int(a[2])
                        mations=zeros((ions,5), Int)
                    if a[0]=='nbdef':
                        defa=int(a[2])
                        cdef=dimdef=int(dico['nbre'][0])
                        matdef=zeros((cdef,defa+1))
                    if a[0]=='lat':
                        latx,latz=int(a[2]),int(a[3])
                        for x in range(xions):
                            mations[x][3]=latx
                            mations[x][4]=latz
            except:
                error=1
    return [dico,mations,matdef]

#--------- principal -----------------------------------
os.system('mv resultats/* trash/')
tm=time.time()
tab=data()
dico=tab[0]

chior=g2_main.main(tab[0],tab[1],tab[2])
#g1_copie.copie(tab[0],tab[1],tab[2])
if dico['fit'][0]=='non':
    g2_main.save2(tab[0],tab[1],tab[2],chior)

if dico['fit'][0]=='oui':
    if dico['anneal'][0]=='oui':
        param=[str(chior),dico['temp'][0],dico['dtemp'][0]\
               ,dico['succtot'][0],dico['endtemp'][0]]

        anneal=g6_anneal.anneal(tab[0],tab[1],tab[2],param)
        g2_main.main(anneal[0],anneal[1],anneal[2])

g8_logplot.note()
vit=g2_main.temps(tm)
print '\ntemps ecoule : '+vit[0]+':'+vit[1]+':'+vit[2]
```

sous-programme g1_copie.py

```
def copie(dico,mations,matdef):
    ana=open(dico['rac'][0]+'.ana','r')
    out=open('resultats/'+dico['fic'][0]+'.ana','w')
    for line in ana:
        try:
            if line[0]=='#':
                out.write(line)
            else:
                a=line.split()
                if a[0][0:4]!='defa' and a[0][0:4]!='posx':
                    try:
                        a[2]=str(dico[a[0]][0])
                        a[3]=str(dico[a[0]][1])
                        a[4]=str(dico[a[0]][2])
                        a[5]=str(dico[a[0]][3])
                    except:
                        error=1
                    b='␣'.join(a)
                    out.write(b+'\n')
                if a[0]=='nbdef':
                    note=defa(dico,matdef)
                    out.write(note)
                if a[0]=='nbions':
                    note=ions(dico,mations)
                    out.write(note)
        except:
            out.write(line)

def defa(dico,matdef):
    nbdef,dimdef=int(dico['nbdef'][0]),int(dico['nbre'][0])
    note=''
    for x in range(dimdef):
        note=note+'defaut'+str(x+1)+'␣=␣'
        for y in range(nbdef):
            note=note+str(matdef[x][y])+'␣'
        note=note+'-␣'+str(matdef[x][nbdef])+'\n'
    return note

def ions(dico,mations):
    nbions=int(dico['nbions'][0])
    note=''
    for x in range(nbions):
        note=note+'posx'+str(x+1)+',posy'+str(x+1)+\
            ',posz'+str(x+1)+'␣=␣'
        for y in range(3):
            note=note+str(mations[x][y])+'␣'
        note=note+'\n'
    print note
    return note
```

sous-programme g2_main.py

```
import g3_modele, g4_shelx, g5_traitement
from Numeric import *
import os, time

def temps(tm):
# compteur de temps
    tm1=time.time()
    tm2=int(tm1)-int(tm)
    min=int(tm2/60)
    heu=int(min/60)
    min=min-60*heu
    tm3=tm2-min*60-heu*3600
    if tm3>=60:
        min=min+1
    if min==60:
        heu,min=heu+1,0
    sec=tm2-min*60-heu*3600
    sec2,min2,heu2=str(sec),str(min),str(heu)
    if sec<10:
        sec2="0"+str(sec)
    if min<10:
        min2="0"+str(min)
    if heu<10:
        heu2="0"+str(heu)

    return [heu2,min2,sec2]

def mationstrans(dico,mations):
    a,b,c=float(dico['a'][0]),float(dico['b'][0]),\
          float(dico['c'][0])
    cadre,nbions=float(dico['cadre'][0]),\
                 int(dico['nbions'][0])
    type=dico['type'][0]
    mattrans=zeros((nbions,3), Float)
    for i in range(nbions):
        try:
            mattrans[i][0]=mations[i][0]*a/cadre
            mattrans[i][1]=mations[i][1]*b/cadre
            mattrans[i][2]=mations[i][2]
            g3_modele.ion(mattrans[i][0],mattrans[i][1],\
                          mattrans[i][2],i,type)
        except:
            error=1
    return mattrans

def save(dico,mations,matdef,chi):
    screen='molecule␣1␣:␣t='+dico['tilt'][0]+\
      '␣['+dico['azimuth1'][0]+']␣'\
     +dico['beta1'][0]+'␣'+dico['alpha'][0]+'\n'\
      'molecule␣2␣:␣t='+dico['tilt'][0]+'␣['+\
      dico['azimuth2'][0]+']␣'\
     +dico['beta2'][0]+'␣'+dico['alpha2'][0]+'\n'\
      'Ux='+dico['Ux'][0]+'␣Uy='+dico['Uy'][0]+'\n'\
      'k='+dico['k'][0]+'␣Uz='+dico['Uz'][0]+'\n'\
      'ter='+dico['ter'][0]+'␣libre='+dico['libre'][0]+'\n'
    nbre=int(dico['nbre'][0])
    try:
        for nb in range(nbre):
            if matdef[nb][2]==0:
                screen=screen+'defaut'+str(nb+1)+'␣=␣trans\n'
            if matdef[nb][2]==1:
                screen=screen+'defaut'+str(nb+1)+'␣=␣'\
                       +str(matdef[nb][0])+','\
                       +str(matdef[nb][1])+'␣-␣coude\n'
    except:
        error=1
    nbions,type=int(dico['nbions'][0]),dico['type'][0]
    for io in range(nbions):
        screen=screen+type+str(io+1)+'␣'+str(mations[io][0])+'␣'\
             +str(mations[io][1])+'␣'+str(mations[io][2])+'\n'
    screen=screen+'chi2='+str(chi)
    print screen

def save2(dico,mations,matdef,chi):
    screen='molecule␣1␣:␣t='+dico['tilt'][0]+'␣['\
      +dico['azimuth1'][0]+']␣'\
      +dico['beta1'][0]+'␣'+dico['alpha'][0]+'\n'\
       'molecule␣2␣:␣t='+dico['tilt'][0]+'␣['\
      +dico['azimuth2'][0]+']␣'\
      +dico['beta2'][0]+'␣'+dico['alpha2'][0]+'\n'\
       'Ux='+dico['Ux'][0]+'␣Uy='+dico['Uy'][0]+'\n'\
       'k='+dico['k'][0]+'␣Uz='+dico['Uz'][0]+'\n'\
       'ter='+dico['ter'][0]+'␣libre='+dico['libre'][0]+'\n'
    nbre=int(dico['nbre'][0])
    try:
        for nb in range(nbre):
            if matdef[nb][2]==0:
                screen=screen+'defaut'+str(nb+1)+'␣=␣trans\n'
            if matdef[nb][2]==1:
                screen=screen+'defaut'+str(nb+1)+'␣=␣'\
                       +str(matdef[nb][0])+','\
                       +str(matdef[nb][1])+'␣-␣coude\n'
    except:
        error=1
    nbions,type=int(dico['nbions'][0]),dico['type'][0]
    for io in range(nbions):
        screen=screen+type+str(io+1)+'␣'+str(mations[io][0])+'␣'\
             +str(mations[io][1])+'␣'+str(mations[io][2])+'\n'
    screen=screen+'chi2='+str(chi)
    out2=open('resultats/'+dico['fic'][0]+'.fin','w')
    out2.write(screen)

    out=open('resultats/'+dico['fic'][0]+'.rst','a')

    nbdef,dimdef=int(dico['nbdef'][0]),int(dico['nbre'][0])
    defa=''
    try:
        for x in range(dimdef):
            for y in range(nbdef):
                defa=defa+'␣'+str(matdef[x][y])
                if matdef[x][nbdef]==0:
                    defa=defa+'t'
                if matdef[x][nbdef]==1:
                    defa=defa+'g'
                if matdef[x][nbdef]==2:
                    defa=defa+'c'
    except:
        defa='0def'

    nbions=int(dico['nbions'][0])
    ions=''
    try:
        for x in range(nbions):
            ions=ions+'␣['+str(mations[x][0])+','\
                 +str(mations[x][1])\
                 +'␣'+str(mations[x][2])+']␣'
    except:
        ions='0ion'
```

```
    note=str(chi)[0:5]+' '+dico['Ux'][0]+' '+dico['Uy'][0]+' '\
        +dico['Uz'][0]+' '\
        +dico['k'][0]+' '+dico['tilt'][0]+' '\
        +dico['azimuth1'][0]+' '\
        +dico['beta1'][0]+' '+dico['azimuth2'][0]+' '\
        +dico['beta2'][0]+' '\
        +dico['libre'][0]+' '+str(defa)+' '+dico['ter'][0]+' '\
        +str(ions)+'\n'
    out.write(note)

def main(dico,mations,matdef):
    os.system('rm .modele')

    # positionnement des ions
    mattrans=mationstrans(dico,mations)

    # creation du modele moleculaire (fichier .modele)
    decal=float(dico['k'][0])/float(dico['c'][0])
    a,b=float(dico['a'][0]),float(dico['b'][0])
    orig=zeros((32,3), Float)
    orig[0],orig[1]=[0.*a,0.*b,0.],[.5*a,.5*b,decal]
    orig[2],orig[3]=[1.*a,0.*b,0.],[1.5*a,.5*b,decal]
    orig[4],orig[5]=[0*a,1.*b,0.],[.5*a,1.5*b,decal]
    orig[6],orig[7]=[1.*a,1.*b,0.],[1.5*a,1.5*b,decal]
    orig[8],orig[9]=[2.*a,0.*b,0.],[2.5*a,.5*b,decal]
    orig[10],orig[11]=[2.*a,1.*b,0.],[2.5*a,1.5*b,decal]
    orig[12],orig[13]=[0.*a,2.*b,0.],[.5*a,2.5*b,decal]
    orig[14],orig[15]=[1.*a,2.*b,0.],[1.5*a,2.5*b,decal]
    orig[16],orig[17]=[2.*a,2.*b,0.],[2.5*a,2.5*b,decal]
    orig[18],orig[19]=[3.*a,0.*b,0.],[3.5*a,.5*b,decal]
    orig[20],orig[21]=[3.*a,1.*b,0.],[3.5*a,1.5*b,decal]
    orig[22],orig[23]=[3.*a,2.*b,0.],[3.5*a,2.5*b,decal]
    orig[24],orig[25]=[0.*a,3.*b,0.],[.5*a,3.5*b,decal]
    orig[26],orig[27]=[1.*a,3.*b,0.],[1.5*a,3.5*b,decal]
    orig[28],orig[29]=[2.*a,3.*b,0.],[2.5*a,3.5*b,decal]
    orig[30],orig[31]=[3.*a,3.*b,0.],[3.5*a,3.5*b,decal]
    for i in range(int(dico['nbre'][0])):
        ori=array(( orig[i][0],orig[i][1],orig[i][2] ))
#           nam='azimuth'+str(i+1)
#           namb='beta'+str(i+1)
#           azimuth,libre=float(dico[nam][0]),float(dico['libre'][0])
#           beta=float(dico[namb][0])
        sof,val,prec=0,1,float(dico['prec'][0])
        if i%2!=0:
            azimuth,libre=float(dico['azimuth2'][0]),\
                          float(dico['libre'][0])
            sof,val,prec=0,1,float(dico['prec'][0])
            beta=float(dico['beta2'][0])
        else:
            azimuth,libre=float(dico['azimuth1'][0]),\
                          float(dico['libre'][0])
            sof,val,prec=0,2,float(dico['prec'][0])
            beta=float(dico['beta1'][0])

        azi=azimuth-libre/2.
        while azimuth-libre/2.<=azi<=azimuth+libre/2.:
            g3_modele.coordonnees(i,dico,matdef,val,azi,ori,beta)
            azi,sof=azi+prec,sof+1

    # creation du fichier d'instruction SHELX
    os.system('rm '+dico['rac'][0]+'.fcf')
    g4_shelx.instrucshelx(dico,sof)
    os.system('./prog/shelxl '+dico['rac'][0])
    os.system('rm *.res')
    os.system('rm *.lst')

    # traitement du resultat et calcul du chi2
    chi=g5_traitement.chi(dico)

    # sauvegarde et affichage
    save(dico,mations,matdef,chi)
    os.system('mv *.pdb resultats')
    os.system('mv *.ins trash')
    os.system('mv *.fcf trash')

    return chi
```

sous-programme g3_modele.py

```
#------ programme g_modele.py -----------------------
# Ce programme cr e un fichier "modele" contenant les
# coordonn es d'une mol cule.

# --- param tres pr liminaires ---
from math import *
from Numeric import *

rad=pi/180.
alph=['a','b','c','d','e','f','g','h','i','j','k','l','m',\
      'n','o','p','q','r','s','t','u','v','w','x','y','z']

def rotation(alpha,axe,atome):
    # matrice de rotation suivant z
    if axe=='z':
        mat=array(( [cos(alpha*rad),-sin(alpha*rad),0],\
            [sin(alpha*rad),cos(alpha*rad),0],[0,0,1] ))
    # matrice de rotation suivant y
    elif axe=='y':
        mat=array(( [cos(alpha*rad),0,-sin(alpha*rad)],\
            [0,1,0],[sin(alpha*rad),0,cos(alpha*rad)] ))
    # matrice de rotation suivant x
    elif axe=='x':
        mat=array(( [1,0,0],[0,cos(alpha*rad),-sin(alpha*rad)],\
                   [0,sin(alpha*rad),cos(alpha*rad)] ))

    res=matrixmultiply(mat,atome)
    return res

def ion(posx,posy,posz,n,type):
    note=str(type)+str(n)+'␣'+str(verzero(posx))+'␣'\
         +str(verzero(posy))+'␣'+str(verzero(posz))+'\n'
    f=open('.modele','a')
    f.write(note)
    f.close()

def coordonnees(n,dico,matdef,val,azi,ori,beta):
    tilt,dec=float(dico['tilt'][0]),float(dico['dec'][0])
    ter,Ca=float(dico['ter'][0]),float(dico['Ca'][0])
    azimuth=azi
    if val==1:
#           beta=float(dico['beta'][0])
        alpha=float(dico['alpha'][0])
    if val==2:
#           beta=float(dico['beta2'][0])
        alpha=float(dico['alpha2'][0])
    defa=matdef[n]

    # Tete hydrophile
    T1=tete(alpha,beta,azimuth,tilt,n,ori,dec)
    # Queue hydrophobe
    Cxf=chaine(Ca,azimuth,tilt,n,ori,ter,dec,defa)

    # Ecriture dans le fichier de sortie
    f=open('.modele','a')
    f.write(T1+Cxf)
    f.close()

def verzero(val):
    if -1e-4<val<1e-4:
        val=0.0
    try:
        if val>0.0:
            val=float(str(val)[0:6])
        elif val<0.0:
            val=float(str(val)[0:7])
    except:
        val=val
    return val

def tete(alpha,beta,azimuth,tilt,k,origine,dec):
    C1=array(( [0.0],[0.0],[0.0] ))
    # position de H et de O1
    O1=array(( [0.0],[0.0],[-1.36] ))
    B1=O1*(1+0.96*cos(70.5*rad)/1.36)
    H=B1+array(( [0.96*sin(70.5*rad)],[0.0],[0.0] ))
    H=rotation(alpha,'z',H)

    # changement de rep re z"=(C1C2)
    O1=rotation(69,'y',O1)
    H=rotation(69,'y',H)

    # position de O2, d3 et d4
    O2=array(( [-1.25*cos(34.*rad)],[0.0],[-1.25*sin(34.*rad)] ))

    # rotation de la t te enti re autour de z"
    O1=rotation(beta,'z',O1)
    H=rotation(beta,'z',H)
    O2=rotation(beta,'z',O2)

    # changement de rep re final z"->z
    O1=rotation(-33,'y',O1)
    H=rotation(-33,'y',H)
    O2=rotation(-33,'y',O2)

    # centrage
    O1=O1-array(( [1.54*cos(57.*rad)/2.],[0.0],[0.0] ))
    H=H-array(( [1.54*cos(57.*rad)/2.],[0.0],[0.0] ))
    O2=O2-array(( [1.54*cos(57.*rad)/2.],[0.0],[0.0] ))
    C1=C1-array(( [1.54*cos(57.*rad)/2.],[0.0],[0.0] ))

    # azimuth :
    O1=rotation(azimuth,'z',O1)
    H=rotation(azimuth,'z',H)
    O2=rotation(azimuth,'z',O2)
    C1=rotation(azimuth,'z',C1)

    # tilt
    O1=rotation((-1)*tilt,'y',O1)
    H=rotation((-1)*tilt,'y',H)
    O2=rotation((-1)*tilt,'y',O2)
    O1=rotation(dec,'z',O1)
    H=rotation(dec,'z',H)
    O2=rotation(dec,'z',O2)

    # translation suivant l'origine
    O1=array(( O1[0]+origine[0],O1[1]+origine[1],O1[2]+origine[2] ))
    H=array(( H[0]+origine[0],H[1]+origine[1],H[2]+origine[2] ))
    O2=array(( O2[0]+origine[0],O2[1]+origine[1],O2[2]+origine[2] ))
    C1=array(( C1[0]+origine[0],C1[1]+origine[1],C1[2]+origine[2] ))

    note='O1'+'␣'+str(verzero(O1[0,0]))+'␣'+str(verzero(O1[1,0]))+\
        '␣'+str(verzero(O1[2,0]))+'\n'+\
    'O2'+'␣'+str(verzero(O2[0,0]))+'␣'+str(verzero(O2[1,0]))+\
    '␣'+str(verzero(O2[2,0]))+'\n'+\
    'C1'+'␣'+str(verzero(C1[0,0]))+'␣'+str(verzero(C1[1,0]))+\
    '␣'+str(verzero(C1[2,0]))+'\n'\
    'H'+'␣'+str(verzero(H[0,0]))+'␣'+str(verzero(H[1,0]))+\
```

```
    '␣'+str(verzero(H[2,0]))+'\n'
    return note

def chaine(Ca,azimuth,tilt,k,origine,ter,dec,defa):
    note=''
    C1=array(( 0,0,0 ))
    Cp3=C1
    r=1.54

    # ---- Construction de la chaine carbon e ----
    n=2
    while n<=Ca:
        if n==2:
        # ---- atome C2 ----
            Cn=array(( r*cos(57*rad),0.0,r*sin(57*rad) ))
            Cp2=array(( Cn[0],Cn[1],Cn[2] ))
        if n==3:
        # ---- atome C3 (en trans avec C1-C2) ----
            Cn=array(( 0.0,0.0,2*r*sin(57*rad) ))
            Cp=array(( Cn[0],Cn[1],Cn[2] ))
        # ---- atomes suivants ----
        if Ca>n>=4:
            Ct=Cp+Cp2-Cp3 # position du Cn s'il est en trans

            B=Cp+(Cp-Cp2)*sin(24.*rad) # position du barycentre des Cn

            CpB=B-Cp
            BCt=Ct-B
            modCpB=CpB[0]**2+CpB[1]**2+CpB[2]**2
            modBCt=BCt[0]**2+BCt[1]**2+BCt[2]**2
            # vecteur directeur CpB^BCt
            dirA=array(( CpB[1]*BCt[2]-CpB[2]*BCt[1],\
                 CpB[2]*BCt[0]-CpB[0]*BCt[2],\
                 CpB[0]*BCt[1]-CpB[1]*BCt[0] ))
            moddirA=dirA[0]**2+dirA[1]**2+dirA[2]**2
            A=dirA*sqrt(modBCt)*sin(120.*rad)/sqrt(moddirA)
            # position des atomes en conformation g+ ou g-
            Cg1=CpB+BCt*cos(120.*rad)+A+Cp
            Cg2=CpB+BCt*cos(240.*rad)-A+Cp

            Cn=Ct
            try:
                if int(defa[2])==1 :
                    if int(defa[0])==n and int(defa[0])>2 \
                       and int(defa[0])+2<Ca :
                        Cn=Cg1
                    if int(defa[0])+2==n and int(defa[0])>2 \
                       and int(defa[0])+2<Ca :
                        Cn=Cg2
            except:
                error=1

            rx=Cn-Cp
            modrx=sqrt(rx[0]**2+rx[1]**2+rx[2]**2)

            Cp3,Cp2,Cp=Cp2,Cp,Cn
        if n==Ca:
            Ct=Cp+Cp2-Cp3 # position du Cn s'il est en trans

            B=Cp+(Cp-Cp2)*sin(24.*rad) # position du barycentre des Cn

            CpB=B-Cp
            BCt=Ct-B
            modCpB=CpB[0]**2+CpB[1]**2+CpB[2]**2
            modBCt=BCt[0]**2+BCt[1]**2+BCt[2]**2
            # vecteur directeur CpB^BCt
            dirA=array(( CpB[1]*BCt[2]-CpB[2]*BCt[1],\
                 CpB[2]*BCt[0]-CpB[0]*BCt[2],\
                 CpB[0]*BCt[1]-CpB[1]*BCt[0] ))
            moddirA=dirA[0]**2+dirA[1]**2+dirA[2]**2
            A=dirA*sqrt(modBCt)*sin(ter*rad)/sqrt(moddirA)
            # position des atomes en conformation g+ ou g-
            Cn=CpB+BCt*cos(ter*rad)+A+Cp

        Cn=array(( [Cn[0]],[Cn[1]],[Cn[2]] ))
        # centrage
        Cn=Cn-array(( [(r*cos(57.*rad))/2.],[0],[0] ))

        # azimuth
        Cn=rotation(azimuth,'z',Cn)

        # tilt
        Cn=rotation((-1)*tilt,'y',Cn)
        Cn=rotation(dec,'z',Cn)

        # translation   l'origine
        Cn=array(( Cn[0]+origine[0],Cn[1]+origine[1],Cn[2]+origine[2] ))

        ax,bx,cx=Cn[0,0],Cn[1,0],Cn[2,0]

        note=note+'C'+str(n)+'␣'+str(verzero(ax))+'␣'\
            +str(verzero(bx))+'␣'+str(verzero(cx))+'\n'
        n=n+1
    return note
    par.close()
```

sous-programme g4_shelx.py

```
#------ programme g_shelx.py ------------------------
# Ecriture du fichier instruction pour SHELX

# --- param tres pr liminaires ---
from math import *
from Numeric import *
import os
rad=pi/180.
alph=['a','b','c','d','e','f','g','h','i','j','k','l','m',\
      'n','o','p','q','r','s','t','u','v','w','x','y','z']

def instrucshelx(dico,sof):
    maille=array(( [float(dico['a'][0]),0,0]\
                  ,[0,float(dico['b'][0]),0]\
                  ,[0,0,float(dico['c'][0])] ))

    ins=open(dico['rac'][0]+'.ins',"w")

    ins.write('TITL␣acide␣gras␣C'+dico['Ca'][0]+'\n')
    ins.write('CELL␣1.558␣'+dico['a'][0]+'␣'\
              +dico['b'][0]+'␣'+dico['c'][0]\
              +'␣90.␣90.␣'+dico['gamma'][0]+'\n')
    ins.write('LATT␣-1\n')
    ins.write('\nZERR␣'+dico['nbre'][0]+'␣.001␣.001␣.001␣0␣0␣0\n')
    ins.write('SFAC␣C␣O␣H␣'+dico['type'][0]+'\n')
    ins.write('UNIT␣'+str(int(dico['Ca'][0])*int(dico['nbre'][0]))\
             +'␣'+str(2*int(dico['nbre'][0]))\
             +'␣'+str((int(dico['Ca'][0])*2+4)*int(dico['nbre'][0]))\
             +'␣'+dico['nbions'][0]+'\n')
    ins.write('LIST␣4\n')
    ins.write('MERG␣0\n')
    ins.write('FVAR␣1\n')
    ins.write('\nTWIN␣1␣0␣0␣0␣1␣0␣0␣0␣-1␣2\n')
    ins.write('L.S.␣0\n')
    ins.write('WGHT␣0␣0␣0␣0␣0␣0\n')
    if dico['pdb'][0]=='oui':
        ins.write('WPDB␣-1\n')
    ins.write('HFIX␣23␣C2␣>␣C'+str(int(dico['Ca'][0])-1)+'\n')
    ins.write('HFIX␣33␣C'+dico['Ca'][0]+'\n')
    ins.write('\n')

    coor=open('.modele','r')
    comp=1

    for line in coor:
        try:
            a=line.split()
            # formatage des coordonnees
            type=a[0]
            x=str(float(a[1])/float(dico['a'][0]))[0:8]
            y=str(float(a[2])/float(dico['b'][0]))[0:8]
            z=str(float(a[3])/float(dico['c'][0]))[0:8]
            if -1e-4<float(x)<1e-4:
                x=str(0.0)
            if -1e-4<float(y)<1e-4:
                y=str(0.0)
            if -1e-4<float(z)<1e-4:
                z=str(0.0)
            sofa='1'+str(1./sof)[0:8]
            h=[type,'1',x,y,z,sofa,dico['Ux'][0],dico['Uy'][0],\
               '.0','.0␣.0␣.0']

            if type[0:2]=='O1':
                ins.write('PART␣'+str(comp)+'\n')
                comp=comp+1

            if type[0]=='C':
                h[1]='1'
                d='␣'.join(h)
                ins.write(d+'\n')
            elif type[0]=='O':
                h[1]='2'
                d='␣'.join(h)
                ins.write(d+'\n')
            elif type[0]=='H':
                h[1]='3'
                d='␣'.join(h)
                ins.write(d+'\n')
            else:
                h[1]='4'
                d='␣'.join(h)
                ins.write(d+'\n')
        except:
            error=1

    coor.close()
    ins.write('\nHKLF␣4\nEND')
    ins.close()
```

sous-programme g5_traitement.py

```
from Numeric import *
from Scientific.IO.FortranFormat import FortranFormat, FortranLine
from math import *
import os

def lectfcf(dico):
    fcf={}
    shelxform=FortranFormat('3I4,2F12.2,F10.2,I2')
    try:
        source=open(dico['rac'][0]+'.fcf','r')
        for line in source:
            try:
                a=FortranLine(line, shelxform)
                h,k,l=int(a[0]),int(a[1]),int(a[2])
                ith=a[3]
                iexp,eexp=a[4],a[5]
                fcf[(h,k,l)]=[ith,iexp,eexp]
            except:
                error=1
        return fcf
    except:
        return 0

def chi(dico):

    os.system('rm resultats/pic* trash/')
    fcf=lectfcf(dico)
    if fcf!=0:
        val1,val2,val1b,val2b,chi=0,0,0,0,0
        compteur=0
        for h in range(6):
            for k in range(12):
                k=k-6
                for l in range(200):
                    try:
                        Uman=exp(-.5*float(dico['Uz'][0])\
                            *(2.*pi*l/float(dico['c'][0]))**2)
                        calc=float(fcf[h,k,l][0])*Uman
                        expe=float(fcf[h,k,l][1])
                        erre=float(fcf[h,k,l][2])
                        if h==2 and k==-2:
                            try:
                                calc2=float(fcf[0,3,l][0])*Uman
                                expe2=float(fcf[0,3,l][1])
                                erre2=float(fcf[0,3,l][2])
                                val1=val1+(expe*calc/(erre**2))
                                val2=val2+(calc**2/(erre**2))
                                expe=(expe+expe2)/2.
                                calc,erre=(calc+calc2)/2.,(erre+erre2)/2.
                                val1b=val1+(expe*calc/(erre**2))
                                val2b=val2+(calc**2/(erre**2))
                            except:
                                val1=val1b=val1+(expe*calc/(erre**2))
                                val2=val2b=val2+(calc**2/(erre**2))
                        if h==0 and k==3:
                            try:
                                calc2=float(fcf[2,-2,l][0])*Uman
                                expe2=float(fcf[2,-2,l][1])
                                erre2=float(fcf[2,-2,l][2])
                                val1=val1+(expe*calc/(erre**2))
                                val2=val2+(calc**2/(erre**2))
                                expe=(expe+expe2)/2.
                                calc,erre=(calc+calc2)/2.,(erre+erre2)/2.
                                val1b=val1+(expe*calc/(erre**2))
                                val2b=val2+(calc**2/(erre**2))
                            except:
                                val1=val1b=val1+(expe*calc/(erre**2))
                                val2=val2b=val2+(calc**2/(erre**2))
                        if h==1 and k==1:
                            try:
                                calc2=float(fcf[1,-3,l][0])*Uman
                                expe2=float(fcf[1,-3,l][1])
                                erre2=float(fcf[1,-3,l][2])
                                val1=val1+(expe*calc/(erre**2))
                                val2=val2+(calc**2/(erre**2))
                                expe=(expe+expe2)/2.
                                calc,erre=(calc+calc2)/2.,(erre+erre2)/2.
                                val1b=val1+(expe*calc/(erre**2))
                                val2b=val2+(calc**2/(erre**2))
                            except:
                                val1=val1b=val1+(expe*calc/(erre**2))
                                val2=val2b=val2+(calc**2/(erre**2))
                        if h==1 and k==-3:
                            try:
                                calc2=float(fcf[1,1,l][0])*Uman
                                expe2=float(fcf[1,1,l][1])
                                erre2=float(fcf[1,1,l][2])
                                val1=val1+(expe*calc/(erre**2))
                                val2=val2+(calc**2/(erre**2))
                                expe=(expe+expe2)/2.
                                calc,erre=(calc+calc2)/2.,(erre+erre2)/2.
                                val1b=val1+(expe*calc/(erre**2))
                                val2b=val2+(calc**2/(erre**2))
                            except:
                                val1=val1b=val1+(expe*calc/(erre**2))
                                val2=val2b=val2+(calc**2/(erre**2))
                        if h==2 and k==-1:
                            try:
                                calc2=float(fcf[2,-3,l][0])*Uman
                                expe2=float(fcf[2,-3,l][1])
                                erre2=float(fcf[2,-3,l][2])
                                val1=val1+(expe*calc/(erre**2))
                                val2=val2+(calc**2/(erre**2))
                                expe=(expe+expe2)/2.
                                calc,erre=(calc+calc2)/2.,(erre+erre2)/2.
                                val1b=val1+(expe*calc/(erre**2))
                                val2b=val2+(calc**2/(erre**2))
                            except:
                                val1=val1b=val1+(expe*calc/(erre**2))
                                val2=val2b=val2+(calc**2/(erre**2))
                        if h==2 and k==-3:
                            try:
                                calc2=float(fcf[2,-1,l][0])*Uman
                                expe2=float(fcf[2,-1,l][1])
                                erre2=float(fcf[2,-1,l][2])
                                val1=val1+(expe*calc/(erre**2))
                                val2=val2+(calc**2/(erre**2))
                                expe=(expe+expe2)/2.
                                calc,erre=(calc+calc2)/2.,(erre+erre2)/2.
                                val1b=val1+(expe*calc/(erre**2))
                                val2b=val2+(calc**2/(erre**2))
                            except:
                                val1=val1b=val1+(expe*calc/(erre**2))
                                val2=val2b=val2+(calc**2/(erre**2))
                        if h==1 and k==2:
                            try:
                                calc2=float(fcf[1,-4,l][0])*Uman
                                expe2=float(fcf[1,-4,l][1])
```

```
                            erre2=float(fcf[1,-4,l][2])
                            val1=val1+(expe*calc/(erre**2))
                            val2=val2+(calc**2/(erre**2))
                            expe=(expe+expe2)/2.
                            calc,erre=(calc+calc2)/2.,(erre+erre2)/2.
                            val1b=val1+(expe*calc/(erre**2))
                            val2b=val2+(calc**2/(erre**2))
                        except:
                            val1=val1b=val1+(expe*calc/(erre**2))
                            val2=val2b=val2+(calc**2/(erre**2))
                    if h==1 and k==-4:
                        try:
                            calc2=float(fcf[1,2,l][0])*Uman
                            expe2=float(fcf[1,2,l][1])
                            erre2=float(fcf[1,2,l][2])
                            val1=val1+(expe*calc/(erre**2))
                            val2=val2+(calc**2/(erre**2))
                            expe=(expe+expe2)/2.
                            calc,erre=(calc+calc2)/2.,(erre+erre2)/2.
                            val1b=val1+(expe*calc/(erre**2))
                            val2b=val2+(calc**2/(erre**2))
                        except:
                            val1=val1b=val1+(expe*calc/(erre**2))
                            val2=val2b=val2+(calc**2/(erre**2))
                    if h==2 and k==0:
                        try:
                            calc2=float(fcf[2,-4,l][0])*Uman
                            expe2=float(fcf[2,-4,l][1])
                            erre2=float(fcf[2,-4,l][2])
                            val1=val1+(expe*calc/(erre**2))
                            val2=val2+(calc**2/(erre**2))
                            expe=(expe+expe2)/2.
                            calc,erre=(calc+calc2)/2.,(erre+erre2)/2.
                            val1b=val1+(expe*calc/(erre**2))
                            val2b=val2+(calc**2/(erre**2))
                        except:
                            val1=val1b=val1+(expe*calc/(erre**2))
                            val2=val2b=val2+(calc**2/(erre**2))
                    if h==2 and k==-4:
                        try:
                            calc2=float(fcf[2,0,l][0])*Uman
                            expe2=float(fcf[2,0,l][1])
                            erre2=float(fcf[2,0,l][2])
                            val1=val1+(expe*calc/(erre**2))
                            val2=val2+(calc**2/(erre**2))
                            expe=(expe+expe2)/2.
                            calc,erre=(calc+calc2)/2.,(erre+erre2)/2.
                            val1b=val1+(expe*calc/(erre**2))
                            val2b=val2+(calc**2/(erre**2))
                        except:
                            val1=val1b=val1+(expe*calc/(erre**2))
                            val2=val2b=val2+(calc**2/(erre**2))
                    try:
                        chix=(expe-calc)**2/(erre**2)
                        if k==1:
                            chix=chix*4
                        chi=chi+chix

                        code=str(h)+' '+str(k)+' '+str(l)+' '\
                                 +str(calc)\
                                 +' '+str(expe)+' '+str(erre)
                        out2=open('resultats/picfcf','a')
                        out3=open('resultats/picfcf-tot','a')
                        out3.write(code+'\n')
                        tab,tut=[[0,3],[1,-4],[1,-3],[2,-4],[2,-3]],0
                        for nn in range(5):
                            if int(tab[nn][0])==h and\
                               int(tab[nn][1])==k :
                                tut=1
                                break
                        if tut==0:
                            out=open('resultats/pic'+str(h)\
                                      +str(k),'a')
                            out.write(code+'\n')
                            out2.write(code+'\n')
                        compteur=compteur+1
                    except:
                        chi=chi+0.
                except:
                    error=1

    if chi!=0:
        try:
            w2N,wN=val1/val2,val1b/val2b
        except:
            w2N=wN=1
        chi=chi*(w2N/wN)/(compteur-1)
    else:
        chi=1e8
else:
    chi=1e8
return chi
```

sous-programme g6_anneal.py

```
import g1_copie,g2_main
from Numeric import *
import random,time

def randpos(dico,mations,nbv):
    name='./resultats/'+dico['fic'][0]+'.ana'
    name2=dico['rac'][0]+'.ana'
    try:
        source=open(name,'r')
    except:
        source=open(name2,'r')

    dicfit={}
    numb=int(random.uniform(0,10))
    ions,cdef=0,0
    toto=0
    for line in source:
        if ions!=0:
            a=line.split()
            for x in range(3):
                newions[xions-ions][x]=int(a[x+2])
            ions=ions-1
        if cdef!=0:
            a=line.split()
            for x in range(defa):
                deffit[dimdef-cdef][x]=int(a[x+2])
                deffit[dimdef-cdef][defa]=int(a[defa+3])
            cdef=cdef-1
        else:
            try:
                a=line.split()
                if a[0][0]!='#':
                    numb2=int(random.uniform(0,10))
                    if numb2==numb and toto<nbv:
                        try:
                            deb,fin,pas=float(a[3]),float(a[4]),\
                                        float(a[5])
                            val=int(random.uniform(deb/pas,fin/pas))
                            dicfit[a[0]]=[str(val*pas),str(deb),\
                                          str(fin),str(pas)]
                            toto=toto+1
                        except:
                            dicfit[a[0]]=[a[2]]
                    else:
                        dicfit[a[0]]=[a[2]]
                    if a[0]=='nbions':
                        ions=xions=int(a[2])
                        newions=zeros((ions,5), Int)
                    if a[0]=='nbdef':
                        defa=int(a[2])
                        cdef=dimdef=int(dico['nbre'][0])
                        deffit=zeros((cdef,defa+1))
                    if a[0]=='lat':
                        latx,latz=int(a[2]),int(a[3])
                        for x in range(xions):
                            newions[x][3]=latx
                            newions[x][4]=latz
            except:
                error=1
    test1=str(dico['fitdef'][0])
    nbdef,dimdef=int(dico['nbdef'][0]),int(dico['nbre'][0])
    tac=int(random.uniform(0,20))
    if toto<nbv and test1=='oui':
        for x in range(dimdef):
            tac2=int(random.uniform(0,20))
            if tac2==tac:
                dec=int(random.uniform(0,100))
                if dec<50:
                    deffit[x][nbdef]=1
                else:
                    deffit[x][nbdef]=0
                num2=int(random.uniform(0,nbdef))
                for y in range(nbdef-1):
                    val=int(random.uniform(1,int(dico['Ca'][0])))
                    if y<=num2:
                        deffit[x][y]=val
                    else:
                        deffit[x][y]=0
    test2=str(dico['fitions'][0])
    if toto<nbv+1 and test2=='oui':
        try:
            nbions=int(dico['nbions'][0])
            nbre=int(dico['nbre'][0])
            cadre=int(dico['cadre'][0])
            tac=int(random.uniform(0,10))
            for x in range(2):
                tac2=int(random.uniform(0,10))
                latx,latz=mations[x][3],mations[x][4]
                newions[x][3],newions[x][4]=latx,latz
                if tac==tac2:
                    pos=int(random.uniform(0,2))
                    num=int(random.uniform(0,latx))
                    if pos==0:
                        newions[x][0]=int(mations[x][0])-num
                    if pos==1:
                        newions[x][0]=mations[x][0]+num
                tac2=int(random.uniform(0,10))
                if tac==tac2:
                    pos=int(random.uniform(0,2))
                    num=int(random.uniform(0,latx))
                    if pos==0:
                        newions[x][1]=mations[x][1]-num
                    if pos==1:
                        newions[x][1]=mations[x][1]+num
                tac2=int(random.uniform(0,10))
                if tac==tac2:
                    num=int(random.uniform(0,latz))
                    newions[x][2]=(-1)*num
            for x in range(14):
                xi=x+2
                if xi==2:
                    newions[xi][0]=int(newions[0][0])+int(cadre)
                    newions[xi][1]=newions[0][1]
                    newions[xi][2]=newions[0][2]
                if xi==3:
                    newions[xi][0]=newions[1][0]+cadre
                    newions[xi][1]=newions[1][1]
                    newions[xi][2]=newions[1][2]
                if xi==4:
                    newions[xi][0]=newions[0][0]+cadre*2
                    newions[xi][1]=newions[0][1]
                    newions[xi][2]=newions[0][2]
                if xi==5:
                    newions[xi][0]=newions[1][0]+cadre*2
                    newions[xi][1]=newions[1][1]
                    newions[xi][2]=newions[1][2]
                if xi==6:
                    newions[xi][0]=newions[0][0]+cadre*3
```

```
                    newions[xi][1]=newions[0][1]
                    newions[xi][2]=newions[0][2]
                if xi==7:
                    newions[xi][0]=newions[1][0]+cadre*3
                    newions[xi][1]=newions[1][1]
                    newions[xi][2]=newions[1][2]
                if xi==8:
                    newions[xi][0]=newions[0][0]
                    newions[xi][1]=newions[0][1]+cadre
                    newions[xi][2]=newions[0][2]
                if xi==9:
                    newions[xi][0]=newions[1][0]
                    newions[xi][1]=newions[1][1]+cadre
                    newions[xi][2]=newions[1][2]
                if xi==10:
                    newions[xi][0]=newions[0][0]+cadre
                    newions[xi][1]=newions[0][1]+cadre
                    newions[xi][2]=newions[0][2]
                if xi==11:
                    newions[xi][0]=newions[1][0]+cadre
                    newions[xi][1]=newions[1][1]+cadre
                    newions[xi][2]=newions[1][2]
                if xi==12:
                    newions[xi][0]=newions[0][0]+cadre*2
                    newions[xi][1]=newions[0][1]+cadre
                    newions[xi][2]=newions[0][2]
                if xi==13:
                    newions[xi][0]=newions[1][0]+cadre*2
                    newions[xi][1]=newions[1][1]+cadre
                    newions[xi][2]=newions[1][2]
                if xi==14:
                    newions[xi][0]=newions[0][0]+cadre*3
                    newions[xi][1]=newions[0][1]+cadre
                    newions[xi][2]=newions[0][2]
                if xi==15:
                    newions[xi][0]=newions[1][0]+cadre*3
                    newions[xi][1]=newions[1][1]+cadre
                    newions[xi][2]=newions[1][2]
        except:
            error=1

    return [dicfit,deffit,newions]

def metrop(de,temp):
    ans=random.uniform(0.,1.)
    bolt=exp(-de/temp)
    if de<0.:
        return 2
    elif ans<bolt:
        return 1
    else:
        return 0

def anneal(dico,mations,matdef,param):

    chior,temp,dtemp=float(param[0]),float(param[1]),float(param[2])
    succtot,endtemp=float(param[3]),float(param[4])

    dicbest,ionsbest,defbest=dico,mations,matdef

    tm=time.time()
    nover=1e10

    nsucc,essai,nbv=0,0,10
    while essai<nover:
        essai=essai+1
        fit=randpos(dico,mations,nbv)
        dicfit,deffit,newions=fit[0],fit[1],fit[2]
        score=g2_main.main(dicfit,newions,deffit)
        if score==1e8:
            res=0
        else:
            de=score-chior
            res=metrop(de,temp)
        if res==2:
            nsucc=nsucc+1
            dicbest,ionsbest,defbest=dicfit,newions,deffit
            chior=score
            g2_main.save2(dicfit,ionsbest,defbest,chior)
            g1_copie.copie(dicfit,ionsbest,defbest)
            essai=0
        elif res==1:
            nsucc=nsucc+1
            essai=0
        if nsucc==succtot:
            temp=temp*dtemp
            nsucc=0
            vava=int(random.uniform(0,2))
            if vava==1:
                nbv=nbv-1
            if nbv<1:
                nbv=1
        vit=g2_main.temps(tm)
        print "\ntemps␣ coul ␣:␣"+vit[0]+":"+vit[1]+":"+vit[2]
        print "\ntemperature="+str(temp)+"␣␣␣nsucc="+str(nsucc)
        print "score="+str(chior)+'\n'
        if temp<endtemp:
            break

    return [dicbest,ionsbest,defbest]
```

sous-programme g8_logplot.py

```
from os import system

def note():
    fic=open('resultats/picfcf','r')
    note2=''
    val,val2="00","00"
    facteur=0
    for line in fic:
        a=line.split()
        if a[0]+a[1]!=val:
            val=a[0]+a[1]
            note2=note2+'"resultats/pic'+val+'"␣u␣3:($4)*1e-'\
                  +str(facteur)+'␣w␣l␣,"resultats/pic'\
                  +val+'"␣u␣3:($5)*1e-'\
                  +str(facteur)+'␣t␣"('+val+')"␣,'
            facteur=facteur+2
    fic.close()

    a=note2.split()
    a[-1]=''
    note="␣".join(a)

    logplot(note)

def logplot(note):
    out=open('resultats/logplot.gnu','w')

    out.write('set␣term␣postscript␣eps\n')
    out.write('set␣output␣"resultats/logplot.ps"\n')
    out.write('unset␣key\n')
    out.write('set␣log␣y\n')
    out.write('set␣size␣1.5,3\n')
    out.write('set␣xlabel␣"l"␣;␣set␣ylabel␣"intensity"\n')
    out.write('set␣key␣90,1e4␣noautotitles␣spacing␣8\n')
    out.write('plot␣[0:100][:]␣'+note)

    out.close()

    system('gnuplot␣resultats/logplot.gnu')
```

Bibliographie

[1] F. Leveiller, D. Jacquemain, M. Lahav, L. Leiserowitz, M. Deutsch, K. Kjaer, and J. Als-Nielsen. Cristallinity of the double-layer of cadmium arachidate films at the water surface. *Science*, 252(5012) :1532–1536, 1991.

[2] J. Kmetko, A. Datta, G. Evmenenko, M.K. Durbin, A.G. Richter, and P. Dutta. Ordering in the subphase of a langmuir monolayer : X-ray diffraction and anomalous scattering studies. *Langmuir*, 17 :4697–4700, 2001.

[3] J. Kmetko, A. Datta, G. Evmenenko, and P. Dutta. The effects of divalent ions on langmuir monolayer and subphase structure : A grazing-incidence and bragg rod study. *J. Phys. Chem. B*, 105 :10818–10825, 2001.

[4] M.C. Shih, T.M. Bohanon, J.M. Mikrut, P. Zschack, and P. Dutta. Pressure and ph dependance of the structure of a fatty acid monolayer with calcium ions in the subphase. *J. Chem. Phys.*, 96(2) :1556–1559, 1992.

[5] P.J. Flory. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. Hanser Publishers, Oxford University Press, New York, 2nd edition, 1989.

[6] J. J. Betts and B. A. Pethica. The ionization chracteristics of monolayers of weak acids and bases. *Trans. Faraday Soc.*, 52 :1581–1589, 1956.

[7] C. Fradin. *Structure et élasticité des interfaces liquides : une étude par diffusion de rayons X sous incidence rasante*. Université Paris VI, Thèse de Doctorat, 1999.

[8] B. Lin, M.C. shih, T.M. Bohanon, G.E. Ice, and P. Dutta. Phase diagram of a lipid monolayer on the surface of water. *Phys. Rev. Letters*, 65(2) :191–194, 1990.

[9] R.M. Kenn, C. Bohm, A.M. bibo, I.R. Peterson, H. Mohwald, J. Als-Nielsen, and K. Kjaer. Mesophases and crystalline phases in fatty acid monolayers. *J. Phys. Chem*, 95 :2092–2097, 1990.

[10] M.K. Durbin, A.G. Richter, C.-J. Yu, J. Kmetko, J.M. Bai, and P. Dutta. Backbone orientational order in fatty acid monolayers at the air-water interface. *Phys. Rev. E*, 58(6) :7686–7690, 1998.

[11] G.A. Overbeck and D. Mobius. A new phase in the generalized phase-diagram of monolayer films of long-chain fatty-acids. *J. Phys. Chem.*, 97 :7999–8004, 1993.

[12] I. Kuzmenko, V.M. Kaganer, and L. Leiserowitz. Packing of hydrocarbon chains and symmetry of condensed phases in langmuir monolayers. *Langmuir*, 14 :3882–3888, 1998.

[13] C. fradin, J. Daillant, A. Braslau, D. Luzet, M. Alba, and M. Goldmann. Microscopic measurement of the linear compmressibilities of two-dimensional fatty acid mesophases. *Eur. Phys. J. B*, 1 :57–69, 1998.

[14] V.M. Kaganer, H. Mohwald, and P. Dutta. Structure and phase transitions in langmuir monolayers. *Review of Modern Physics*, 71(3) :779–819, 1999.

[15] A.I. Kitaigorodskii. *Organic Chemical Cristallography*. Consultant Bureau, New York, 1961.

[16] M.C. Shih, T.M. Bohanon, J.M. Mikrut, P. Zschack, and P. Dutta. X-ray-diffraction study of the superliquid region of the phase diagram of a langmuir monolayer. *Phys. Rev. A*, 45(8) :5734–5737, 1992.

[17] W.D. Harkins. *The physical chemistry of surface films*. Reinhold, 1952.

[18] N.K. Adam. *The physics and chemistry of surfaces*. Dover publications, 1968.

[19] G.S. Patil, R.H. Matthews, and D.G. Cornwell. Effect of ionization and cation selectivity on the expansion of stearic acid monolayers. *Journal of Lipid Research*, 13 :574–579, 1972.

[20] C.A. Helm, L. Laxhuber, M. Losche, and H. Mohwald. Electrostatic interactions in phospholipic membranes i : Influence of monovalent ions. *Colloid and Polymer Sci.*, 264 :46–55, 1986.

[21] R. Johann, D. Vallhardt, and H. Mohwald. Shifting of fatty acid monolayer phases due to ionization of the headgroups. *Langmuir*, 17 :4569–4580, 2001.

[22] R. Johann, G. Brezesinski, D. Vollhardt, and H. Mohwald. The effect of headgroup interactions on structure and morphology of arachidic acid monolayers. *J. Phys. Chem. B*, 105 :2957–2965, 2001.

[23] E. Teer, C.M. Knobler, C. Lautz, S. Wurlitzer, J. Kildae, and T.M. Fischer. Optical measurements of the phase diagrams of langmuir monolayers of fatty acid, ester, and alcohol mixtures by brewster-angle microscopy. *J. Chem. Phys*, 106(5) :1913–1920, 1997.

[24] A. Datta, J. Kmetko, A.G. Richter, C.-J. Yu, P. Dutta, K.-S. Chung, and J.-M. Bai. Effect of headgroup dissociation on the structure of langmuir monolayers. *Langmuir*, 16 :1239–1242, 2000.

[25] Q. Du, R. Superfine, E. Freysz, and Y.R. Shen. Vibrational spectroscopy of water at the vapor/water interface. *Phys. Rev. Letters*, 70(15) :2313–2316, 1993.

[26] K.B. Eisenthal. Liquid interfaces probed by second-harmonic and sum-frequency spectroscopy. *Chem. Rev.*, 96 :1343–1360, 1996.

[27] P.B. Miranda, Q. Du, and Y.R. Shen. Interaction of water with a fatty acid langmuir film. *Chemical Physics Letters*, 286 :1–8, 1998.

[28] D. Blaudez, T. Buffeteau, B. Desbat, and J.M. Turlet. Infrared and raman spectroscopies of monolayers at the air-water interface. *Current opinion in Colloid & Interface science*, 4 :265–272, 1999.

[29] R. Johann, D. Vollhardt, and H. Mowald. Study of the ph dependence of head group bonding in arachidic monolayers by polarization modulation infrared reflection absorption spectroscopy. *Colloids and surfaces A*, 182 :311–320, 2001.

[30] E. Le Calvez, D. Bladez, T. Buffeteau, and B. Desbat. Effect of cations on the dissociation of arachidic acid monolayers on water studied by polarization-modulated infrared reflection-absorption spectroscopy. *Langmuir*, 17 :670–674, 2001.

[31] A.W. Adamson. *The Physical Chemistry of Surfaces.* Wiley-Interscience, New York, 1990.

[32] M.J. Lochhead, S.R. Letellier, and V. Vogel. Assessing the role of interfacial electrostatics in oriented mineral nucleation at charged organic monolayers. *J. Phys. Chem. B*, 101 :10821–10827, 1997.

[33] M. Yazdanian, H. Yu, and G. Zografi. Ionic interaction of fatty acid monolayers at the air/water interface. *Langmuir*, 6 :1093–1098, 1990.

[34] A. Gericke and H. Huhnerfuss. The effect of cations on the order of saturated fatty acid monolayers at the air-water interface as determined by infrared reflection-absorption spectrometry. *Thin Solid Films*, 245 :74–82, 1994.

[35] J. Simon-Kutscher, A. Gericke, and H. Huhnerfuss. Effect of bivalent ba, cu, ni and zn cations on the structure of octadecanoic acid monolayers at the air-water interface as determined by external infrared reflection-absorption spectroscopy. *Langmuir*, 12 :1027–1034, 1996.

[36] B. Lin, T.M. Bohanon, M.C. Shih, and P. Dutta. X-ray diffraction studies of the effects of ca^{2+} and cu^{2+} on langmuir monolayers of heneicosanoic acid. *Langmuir*, 6 :1665–1667, 1990.

[37] F. Leveiller, C. Bohm, D. Jacquemain, H. Mohwald, L. Leiserowitz, K. Kjaer, and J. Als-Nielsen. Two-dimensional crystal structure of cadmium arachidate studied by synchrotron x-ray diffraction and reflectivity. *Langmuir*, 10 :819–829, 1994.

[38] A. Datta, J. Kmetko, C.-J. Yu, A.G. Richter, K.-S. Chung, J.-M. Bai, and P. Dutta. ph-dependent appearance of chiral structure in a langmuir monolayer. *J. Phys. Chem. B*, 104 :5797–5802, 2000.

[39] V. Dupres, S. Cantin, F. Benhabib, F. Perrot, P. Fontaine, M. Goldmann, J. Daillant, and O. Konovalov. Superlattice formation in fatty acid monolayers on a divalent ion subphase : Role of chain length, temperature, and subphase concentration. *Langmuir*, 19 :10808–10815, 2003.

[40] M.I. Boyanov, J. Kmetko, T. Shibata, A. Datta, P. Dutta, and B.A. Bunker. Mechanism of pb adsorption to fatty acid langmuir monolayers studied by x-ray absorption fine structure spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 107 :9780–9788, 2003.

[41] J.M. Bloch and W. Yun. Condensation of monovalent and divalent metal ions on a langmuir monolayer. *Phys. Rev. A*, 41(2) :844–862, 1990.

[42] D.J. Ahn and E.I. Franses. Interactions of charged langmuir monolayers with dissolved ions. *J. Chem. Phys.*, 95(11) :8486–8493, 1991.

[43] R.M. Smith and A.E. Martell. *Critical stability constants.* Plenum, New York, 1989.

[44] S. Henon and J. Meunier. Microscope at the brewster-angle - direct observation of 1st-order phase-transitions in monolayers. *Review of scientific instruments*, 62(4) :936–939, 1991.

[45] S. Riviere-Cantin. *Morphologie et propritétés élastiques de phases hexatiques dans des films monomoléculaires d'acides gras.* Université Paris VI, Thèse de Doctorat, 1995.

[46] S. Henon and J. Meunier. Observation of 1st order-transitions in monolayers without fluorescent-probes. *Thin Solid Films*, 210(1-2) :121–123, 1992.

[47] S. Henon and J. Meunier. Ellipsometry and reflectivity at the brewster-angle - tools to study the bending elasticity and phase-transitions in monolayers at liquid interfaces. *Thin Solid Films*, 234(1-2) :471–474, 1993.

[48] J. Pignat, J. Daillant, F. Perrot, and L. Leiserowitz. Grazing incendence x-ray diffraction on langmuir films : towards atomic resolution. *J. Phys. Chem. B*, sous presse, 2006.

[49] J. Daillant and M. Alba. High-resolution x-ray scattering measurements : I. surfaces. *Rep. Prog. Phys.*, 63 :1725–1777, 2000.

[50] P. Fontaine, M. Goldmann, M. Bordessoule, and A. Jucha. Fast and adjustable-resolution grazing-incidence x-ray liquid surface diffraction. *Review of scientific instruments*, 75(10) :3097–3106, 2004.

[51] A.M. Bibo, C.M. Knobler, and I.R. Peterson. A monolayer phase miscibility comparison of long-chain fatty acids and their ethyl esters. *J. Phys. Chem*, 95 :5591–5599, 1991.

[52] H. Rapaport, I. Kuzmenko, S. Lafont, K. Kjaer, P.B. Howes, J. Als-Nielsen, M. Lahav, and L. Leiserowitz. Cholesterol monohydrate nucleation in ultrathin films on water. *Biophysical Journal*, 81 :2729–2736, 2001.

[53] T. Hahn, editor. *International Tables for Crystallography Vol. A, Space-group symmetry.* D. Reidel Pub., Dordrecht, 1985.

[54] F. Leveiller. *Two-dimensional crystallography of amphiphilic molecules at the air-water interface. Organization and structure of the electrical double layer at the monolayer-liquid interface.* Weizmann institute of Science, Rehovot, Israel, 1992.

[55] L. Leiserowitz. Molecular packing modes : Carboxylic acids. *Acta Cryst.*, B32 :775, 1976.

[56] A.A. Coelho. Whole-profile structure solution from powder diffraction data using simulated annealing. *J. Appl. Cryst.*, 33 :899–908, 2000.

[57] H-P Hsu, U.H.E. Hansmann, and S.C. Lin. Structure determination of organic molecules from diffraction data by simulated annealing. *Phys. Rev. E*, 64 :056707, 2001.

[58] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, and W.T. Vetterling. *Numerical Recipes in FORTRAN 77 : The Art of Scientific Computing.* American Institute of Physics, Cambridge University Press, 2nd edition, 1992.

[59] I.J. Bruno, J.C. Cole, P.R. Edgington, M.K. Kessler, C.F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, and R. Taylor. New software for searching the cambridge structural database and visualising crystal structures. *Acta Cryst. B*, 58 :389–397, 2002.

[60] V.M. Kaganer, I.R. Peterson, R.M. Kenn, M.C. Shih, M. Durbin, and P. Dutta. Tilted phases of fatty acid monolayers. *J. Chem. Phys.*, 102(23) :9412–9422, 1995.

[61] J. Pignat, J. Daillant, S. Cantin, F. Perrot, and O. Konovalov. Grazing incidence x-ray diffraction study of the tilted phases of langmuir films : determination of molecular conformations using simulated annealing. *Thin Sold Films*, En cours de publication, 2006.

[62] A. L. Patterson. A fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals. *Phys. Rev.*, 46 :372–376, 1934.

[63] Ph. Baranek, A. Lichacot, R. Orlando, and R. Dovesi. Structural and vibrational properties of solid $mg(oh)_2$ and $ca(oh)_2$ - performance of various hamiltonians. *Chem. Phys. Letters*, 340 :362–369, 2001.

[64] H. Sato, A. Morita, K. Ono, H. Nakano, N. Wakabayashi, and A. Yamagishi. Templating effects on the mineralization of layered inorganic compounds : (1) density functional calculations of the formation of single-layered magnesium hydroxide as a brucite model. *Langmuir*, 19 :7120–7126, 2003.

[65] S. Cantin, J. Pignat, F. Perrot, P. Fontaine, and M. Goldmann. Observation of a two-step mechanism in the formation of a superstructure of cadmium-behenic acid langmuir monolayer : Evidence of an intermediate superstructure. *Phys. Rev. E*, 70, 2004.

[66] S. Koutsopoulos and E. Dalas. The effect of acidic amino acids on hydroxyapatite crystallization. *Journal of Crystal Growth*, 217 :410–415, 2000.

[67] Q.L. Feng, F.Z. Cui, G. Pu, R.Z. Wang, and H.D. Li. Crystal orientation, toughening mechanismes and a mimic of nacre. *Materials science and engineering C*, 11 :19–25, 2000.

[68] F. Song, A.K. Soh, and Y.L. Bai. Structural and mechanical properties of the organic matrix layers of nacre. *Biomaterials*, 24 :2623–3631, 2003.

[69] S. Mann, B.R. Heywood, S. Rajam, and J.D. Birchall. Controlled crystallization of caco3 under stearic acid monolayers. *Nature*, 334 :692–695, 1988.

[70] E. DiMasi, V.M. Patel, M. Sivakumar, M.J. Olszta, Y.P. Yang, and L.B. Gower. Polymer-controlled growth rate of an amorphous mineral film nucleated at a fatty acid monolayer. *Langmuir*, 18 :8902–8909, 2002.